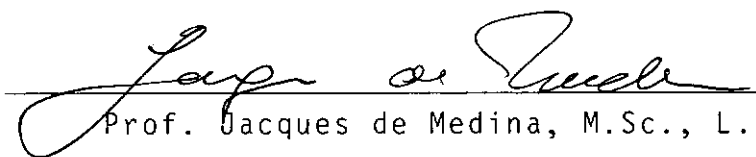


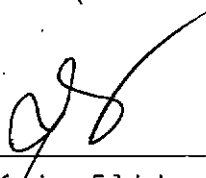
ESTUDOS REOLÓGICOS DE CIMENTOS ASFÁLTICOS

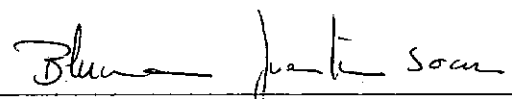
Leni Figueiredo Mathias Leite

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE  
PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE  
JANEIRO, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO  
DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA CIVIL.

Aprovada por:

  
Prof. Jacques de Medina, M.Sc., L.D.  
(Presidente)

  
Profª Rosário Elida Suman Bretas, D.Sc.

  
Profª Bluma Gunther Soares, D.Sc.

  
Prof. Eduardo de Moraes Rego Fairbairn, D.Sc.

LEITE, LENI FIGUEIREDO MATHIAS

Estudos reológicos de cimentos asfálticos (Rio de Janeiro) 1990.

XXIV, 122 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M. Sc., Engenharia Civil, 1990).

Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE.

1. Reologia            I. COPPE/UFRJ            II. Título (série)

Ao meu marido e filhas,

Agenor, Erica e Luisa.

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar meus agradecimentos a todos aqueles que, de alguma maneira, me auxiliaram na elaboração desta Tese. Porque são muitos, considero arriscado nomear todos, não obstante, tentarei, mesmo assim, externar meus agradecimentos a

### FAMILIARES:

- . Agenor, meu marido, compreensivo e encorajador
- . Erica e Luisa, minhas filhas maravilhosas
- . Ilda e Esmeraldino, meus pais incentivadores

### PROFESSORES:

- . Jacques de Medina
  - . Rosário Bretas
  - . Laura Motta
- pela orientação segura;

### PETROBRÁS:

- . Milton Ferreira da Costa
  - . Gilberto Dantas Veiga
  - . Ricardo Imbuzeiro
- pela oportunidade que me deram de realizar esta Tese;
- . Neimar Araújo
  - . Luis Rosa Silva Filho
  - . Rogério Vieira
  - . Nilton Tassaroli
  - . Helinéia Oliveira Gomes
  - . Carlos Pacheco
  - . Maria Luisa Ficara
  - . Conceição Camilo
  - . Max Roberto Souza Maciel
- pelo apoio analítico e operacional;

. Gilberto Dantas Veiga

- pela revisão técnica;

. Eli Márcia Rocha da Costa

. Nancy Barros de Castro Faria

. Jéferson Barreto de Oliveira

. Marli Nascimento Albuquerque

- pela editoração técnica, revisão gramatical, datilografia e confecção de desenhos, respectivamente;

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS:

. Rosário Bretas

- pela utilização do analisador termomecanodinâmico, bem como pelo empenho devotado ao tema da Tese;

COPPE/UFRJ:

. Raquel Scalco Campagnolo

. Ana Maria Souza da Cruz

. Alvaro Delle Viana

- pelo apoio técnico e espírito solidário;

DNER-IPR:

. Salomão Pinto

. Jorge Luiz Guerreiro Couto

- pela cooperação no tocante à retirada de amostras de rodovias;

USINA DE ASFALTO DA PREFEITURA MUNICIPAL DO RIO DE JANEIRO:

. Jorge Eduardo Salathé

- . Celso Ramos
- . Carlos Augusto Oliveira

- pela colaboração em assuntos relativos a misturas betuminosas;

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DE SÃO PAULO:

- . Heitor Giampaglia
- . Fernando Augusto Jr.

- pelo apoio analítico eficiente;

INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS DA UFRJ:

- . José Roberto Camacho Pereira (in memoriam)

- pelo conhecimento inicial na área de reologia de polímeros.

Resumo da tese apresentada à COPPE/UFRJ, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

## ESTUDOS REOLÓGICOS EM CIMENTOS ASFÁLTICOS

Leni Figueiredo Mathias Leite

Dezembro de 1990

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Rosário Elida Soman Bretas

Co-Orientador: Prof. Jacques de Medina

Programa: Engenharia Civil

Este trabalho propõe o estabelecimento de parâmetros reológicos de cimentos asfálticos de petróleo (CAP), representativos do seu desempenho como ligante rodoviário. Buscou-se, através da literatura, efetuar exaustivo levantamento de pesquisas já realizadas na área, com o intuito de elaborar o estado da arte de CAP, no tocante aos ensaios reológicos empregados, suas relações com caracterização química e correlação com ensaios mecânicos em misturas betuminosas.

Estabeleceu-se, então, um procedimento experimental para caracterizar reologicamente amostras de diferentes procedências, quanto aos ensaios de viscosidade cone-placa e análise termomecanodinâmica; comparar resultados com a amostra-referência, de petróleo venezuelano, e correlacionar resultados com propriedades mecânicas de misturas betuminosas. Compararam-se, ainda, características de envelhecimento in situ de amostras de

diferentes profundidades com as obtidas por intemperismo simulado. Fez-se a interpretação do comportamento reológico à luz da estrutura molecular.

Os resultados demonstraram que os parâmetros selecionados se correlacionam bem com as propriedades mecânicas avaliadas. Quanto maior a viscosidade, maior o módulo de resiliência, a vida de fadiga, determinada à tensão constante, e ainda maior a temperatura em que ocorre a dissipação de calor, reduzindo a ocorrência de deformações permanentes. O comportamento reológico das amostras foi não-newtoniano, pseudoplástico, ligeiramente tixotrópico, com transição correspondente à mobilidade da cadeia como um todo, à temperatura ambiente, explicado pela desaglomeração de asfaltenos, em função da aplicação de tensão cisalhante e/ou aumento de temperatura. A aglomeração é devida ao teor de heteroátomos, compatibilidade entre os constituintes, grau de aromaticidade e volume livre.

O envelhecimento in situ ou por simulação é visto, em termos reológicos, pelo aumento de consistência, de pseudoplasticidade e de temperatura de transição.



Abstract of thesis presented to COPPE-UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

## RHEOLOGICAL STUDIES IN ASPHALT CEMENTS

Leni Figueiredo Mathias Leite

December, 1990

Thesis Supervisor: Prof<sup>a</sup> Rosário Elida Suman Bretas

Thesis co-Supervisor: Prof. Jacques de Medina

Department: Civil Engineering

This work proposes to establish rheological parameters for petroleum asphalt cements, representatives of their performance as paving material. An exhaustive survey of studies already done in this subject, was made in order to prepare a state-of-art about asphalt cement rheology and its correlation to chemical characterization and mechanical properties of bituminous mixtures.

The experimental procedure included: rheological tests on asphalt cement samples using cone-plate viscometer and dynamic mechanical thermal analyser; comparison with properties of a standard sample, derived from Venezuelan crude; and correlation with mechanical properties. The weathering effect is compared to the ageing in-situ, through rheological determinations in samples taken from different pavement depths. The rheological behaviour was interpreted at the sight of molecular structure.

The obtained results revealed that the selected rheological parameters (viscosity at 25 °C, at shear rate of 0,05 s<sup>-1</sup>, complex flux grade, temperature at which loss modulus is maximum) correlated well with mechanical properties. Increasing the viscosity, one observes greater resilient modulus, greater fatigue life at imposed stress and higher temperature which causes heat dissipation, reducing the tendency to permanent deformation.

The rheological behaviour of the samples was non-Newtonian, pseudoplastic, a little bit thixotropic and presented transition correspondent to the molecular mobility as a whole at ambient temperature. This behaviour was interpreted as asphaltenes disagglomeration in function of shear stress or temperature increase. The agglomeration comes from heteroatoms content, compatibility between constituents, aromaticity and free volume.

The ageing is rheologically regarded by increase of consistency and pseudoplasticity due to asphaltenes content increase. The carbonyl compounds and polyaromatics, formed by oxidation, reduced the intermolecular forces intensity, when shear stress are applied.

ÍNDICE

|  | <u>Páginas</u> |
|--|----------------|
| CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO .....  | 1              |
| I.1 - CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES .....   | 1              |
| I.2 - A PESQUISA .....   | 2              |
| I.2.1 - OBJETIVOS .....  | 2              |
| I.2.2 - DESCRIÇÃO E ORGANIZAÇÃO .....  | 3              |
| CAPÍTULO II - REVISÃO DA LITERATURA SOBRE CIMENTO(S)<br>ASFÁLTICO(S) DE PETRÓLEO (CAP) ..... | 5              |
| II.1 - DEFINIÇÕES .....  | 5              |
| II.2 - PRODUÇÃO .....  | 5              |
| II.3 - ESPECIFICAÇÃO .....   | 6              |
| II.4 - CONSTITUIÇÃO QUÍMICA .....  | 10             |
| II.4.1 - Composição .....  | 10             |
| II.4.2 - Estrutura Coloidal .....  | 11             |
| II.4.3 - Envelhecimento .....  | 14             |
| II.4.4 - Transição Vítrea .....  | 16             |
| II.5 - CARACTERIZAÇÃO DE MISTURAS BETUMINOSAS .....  | 17             |
| II.6 - REOLOGIA .....  | 19             |
| II.6.1 - Definição .....   | 19             |
| II.6.2 - Relação Tensão <u>versus</u> Deformação .....                                       | 20             |
| II.6.2.1 - Módulos .....   | 21             |
| II.6.2.2 - Relação entre Módulos .....   | 22             |
| II.6.3 - Viscoelasticidade .....   | 24             |
| II.6.3.1 - Corpo Elástico Ideal .....  | 24             |
| II.6.3.2 - Corpo Viscoso Ideal .....   | 24             |
| II.6.3.3 - Coeficiente de Viscosidade .....  | 26             |

|   |    |
|---|----|
| II.6.4 - Fluidos Não-newtonianos .....  | 26 |
| II.6.4.1 - Independentes do Tempo .....   | 26 |
| II.6.4.2 - Dependentes do Tempo .....   | 30 |
| II.6.5 - Testes de Escoamento Empírico .....  | 30 |
| II.6.5.1 - Ponto de Ruptura Fraass .....  | 32 |
| II.6.5.2 - Ponto de Amolecimento .....  | 32 |
| II.6.5.3 - Penetração .....   | 32 |
| II.6.5.4 - Dutilidade .....   | 33 |
| II.6.6 - Relação Viscosidade <u>versus</u> Temperatura                                    | 33 |
| II.6.7 - Suscetibilidade Térmica .....  | 36 |
| II.6.7.1 - Índice de Penetração ou Índice de<br>Suscetibilidade Térmica .....             | 37 |
| II.6.7.2 - PVN .....  | 39 |
| II.6.7.3 - Suscetibilidade Térmica de ISTA ..   | 40 |
| II.6.7.4 - PVN 60 .....   | 40 |
| II.6.7.5 - VTS .....  | 41 |
| II.6.7.6 - IP-LCPC .....  | 41 |
| II.6.7.7 - Intervalo de Plasticidade Utiliza-<br>do por Brülé e Vaniscote .....           | 41 |
| II.6.8 - Equivalência entre Temperatura e Fre-<br>quência .....                           | 41 |
| II.6.9 - Equipamentos e Testes para Determinação<br>de Parâmetros Reológicos de CAP ..... | 44 |
| II.6.9.1 - Seleção do Viscosímetro .....  | 44 |
| II.6.9.2 - Viscosímetros Capilares .....  | 46 |
| II.6.9.3 - Viscosímetros Rotativos .....  | 47 |
| II.6.9.4 - Viscosímetros de Placas Paralelas  |    |
| II.6.9.5 - Testes Mecanodinâmicos .....   | 47 |
| II.6.9.6 - Analisador Termomecanodinâmico ...   | 48 |
| CAPÍTULO III - FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....   | 52 |
| III.1 - HISTÓRICO .....   | 52 |

|   |    |
|---|----|
| III.2 - DESENVOLVIMENTO DA PESQUISA .....                                     | 56 |
| III.2.1 - Considerações Iniciais .....  | 56 |
| III.2.2 - Aplicação do Viscosímetro Cone-Placa .....                          | 57 |
| III.2.3 - Aplicação do Analisador Termomecanodinâmico .....                   | 57 |
| CAPÍTULO IV - MATERIAIS E MÉTODOS .....                                       | 59 |
| IV.1 - AMOSTRAS ENSAIADAS .....   | 59 |
| IV.1.1 - CAP de Refinaria .....   | 59 |
| IV.1.2 - CAP após Usinagem .....  | 60 |
| IV.1.3 - CAP após Intemperização .....  | 60 |
| IV.1.4 - CAP Extraídos de Pista .....   | 60 |
| IV.2 - CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....                                      | 61 |
| IV.2.1 - CAP de Refinaria .....   | 61 |
| IV.2.2 - CAP após Intemperização .....  | 63 |
| IV.2.3 - CAP Extraídos de Pista .....   | 63 |
| IV.3 - ENSAIOS MECÂNICOS .....  | 64 |
| IV.3.1 - Preparação das Misturas Betuminosas em Laboratório .....             | 64 |
| IV.3.2 - Ensaios Realizados em Misturas Preparadas com CAP de Refinaria ..... | 64 |
| IV.3.3 - Ensaios Realizados em Corpos de Prova Extraídos de Pista .....       | 65 |
| IV.4 - DESCRIÇÃO DO VISCOSÍMETRO CONE-PLACA .....                             | 65 |
| IV.4.1 - Seleção do Método .....  | 65 |
| IV.4.2 - Sumário do Método ASTM D 3205 .....                                  | 65 |
| IV.4.3 - Condições do Ensaio .....  | 68 |
| IV.5 - DESCRIÇÃO DO ANALISADOR TERMOMEKANODINÂMICO .....                      | 69 |

|  |     |
|--|-----|
| CAPÍTULO V - RESULTADOS .....  | 73  |
| V.1 - CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS .....                                       | 73  |
| V.1.1 - CAP de Refinaria e Suas Misturas Betumi-<br>nosas .....              | 73  |
| V.1.2 - CAP após Intemperização .....  | 73  |
| V.1.3 - CAP extraídos de Pistas e Suas Misturas<br>Betuminosas .....         | 83  |
| V.2 - PARÂMETROS REOLÓGICOS OBTIDOS COM O VISCOSÍ-<br>METRO CONE-PLACA ..... | 83  |
| V.2.1 - CAP de Refinaria .....   | 83  |
| V.2.2 - CAP após Usinagem .....  | 85  |
| V.2.3 - CAP após Intemperização .....  | 85  |
| V.2.4 - CAP Extraídos de Pista .....   | 85  |
| V.3 - PARÂMETROS OBTIDOS COM O ANALISADOR TERMOME-<br>CANODINÂMICO .....     | 91  |
| V.3.1 - CAP de Refinaria .....   | 91  |
| V.3.2 - CAP após Usinagem .....  | 91  |
| CAPÍTULO VI - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....                                 | 96  |
| VI.1 - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA DE<br>CAP .....               | 96  |
| VI.1.1 - CAP de Refinaria .....  | 96  |
| VI.1.2 - CAP após Intemperização .....                                       | 98  |
| VI.1.3 - CAP Extraídos de Pista .....  | 99  |
| VI.2 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS MISTURAS BETUMI-<br>NOSAS .....            | 100 |
| VI.2.1 - CAP de Refinaria .....  | 100 |
| VI.2.2 - CAP Extraídos de Pista .....  | 101 |

|  |     |
|--|-----|
| VI.3 - EFEITOS DOS PARÂMETROS REOLÓGICOS ORIUNDOS<br>DO VISCOSÍMETRO CONE-PLACA .....        | 101 |
| VI.3.1 - CAP de Refinaria .....  | 101 |
| VI.3.2 - CAP após Usinagem .....   | 103 |
| VI.3.3 - CAP Intemperizados e Extraídos da Pista .....                                       | 104 |
| VI.4 - EFEITOS DOS PARÂMETROS REOLÓGICOS ORIUNDOS<br>DO ANALISADOR TERMOMEKANODINÂMICO ..... | 105 |
| CAPÍTULO VII - CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES .....  | 108 |
| VII.1 - CONCLUSÕES .....   | 108 |
| VII.1.1 - RELATIVAS AOS OBJETIVOS PROPOSTOS ....   | 108 |
| VII.1.2 - RELATIVAS ÀS PROPRIEDADES DOS CAP ....   | 108 |
| VII.1.3 - RELATIVAS AO ENVELHECIMENTO .....  | 110 |
| VII.2 - RECOMENDAÇÕES .....  | 111 |
| VII.2.1 - PROPOSTAS DE TEMAS PARA FUTURAS PES-<br>QUISAS .....                               | 111 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....   | 112 |

FIGURAS

## CAPÍTULO II

|  |    |
|--|----|
| 1 - Constituição de diferentes petróleos venezuelanos  | 7  |
| 2 - Rotas de produção de CAP .....   | 8  |
| 3 - Estrutura hipotética de uma molécula de asfaleno   | 13 |
| 4 - Representação da estrutura coloidal de cimento<br>asfáltico .....                          | 13 |
| 5 - Cisalhamento simples .....   | 23 |
| 6 - Compressão triaxial .....  | 23 |
| 7 - Tração uniaxial .....  | 23 |
| 8 - Tração-elongação segundo Lei de Hooke .....  | 25 |
| 9 - Cisalhamento entre duas placas paralelas .....   | 25 |
| 10 - Cisalhamento ideal segundo Lei de Newton .....  | 27 |
| 11 - Tensão cisalhante <u>versus</u> taxa de cisalhamento<br>(log-log) .....                   | 27 |
| 12 - Tensão cisalhante <u>versus</u> taxa de cisalhamento dos<br>vários tipos de fluidos ..... | 29 |
| 13 - Viscosidade de vários tipos de fluidos .....  | 29 |
| 14 - Variação hipotética do comportamento dos CAP se-<br>gundo Schweyer .....                  | 31 |
| 15 - Fluido pseudoplástico tixotrópico .....   | 31 |
| 16 - Gráfico de Heukelom (BTDC) .....  | 35 |



|  |    |
|--|----|
| 17 - Relação entre módulo de rigidez e o tempo ou frequência .....                         | 43 |
| 18 - Obtenção da curva mestra pela equivalência temperatura frequência .....               | 45 |
| 19 - Representação de aplicações de deformação senoidal e tensões elástica e viscosa ..... | 50 |
| 20 - Módulo complexo .....   | 50 |

#### CAPÍTULO IV

|  |    |
|--|----|
| 1 - Representação do viscosímetro cone-placa .....           | 67 |
| 2 - Perfil da velocidade .....                               | 67 |
| 3 - Vista frontal do viscosímetro cone-placa da Cannon ..... | 71 |
| 4 - Suporte de amostra de CAP .....                          | 72 |
| 5 - Partes essenciais do DMTA .....                          | 72 |

#### CAPÍTULO V

|  |    |
|--|----|
| 1 - Vida de fadiga (N) <u>versus</u> diferença de tensões ( $\sigma$ ) .....         | 74 |
| 2 - Efeito da intemperização através de espectrofotometria ao infravermelho .....    | 81 |
| 3 - Espectro de absorvância ao infravermelho de CAP extraído da rodovia BR-040 ..... | 82 |
| 4 - Viscosidade <u>versus</u> taxa cisalhante de CAP de Refinaria .....              | 86 |
| 5 - Tensão de cisalhamento <u>versus</u> taxa cisalhante de CAP de Refinaria .....   | 86 |

|   |    |
|---|----|
| 6 - Tensão de cisalhamento <u>versus</u> taxa cisalhante de CAP após usinagem .....         | 87 |
| 7 - Tensão de cisalhamento <u>versus</u> taxa cisalhante após intemperização .....          | 87 |
| 8 - Efeito da usinagem e intemperização na amostra 1  | 88 |
| 9 - Efeito da usinagem e intemperização na amostra 2  | 88 |
| 10 - Efeito da intemperização na amostra 3 .....  | 89 |
| 11 - Efeito da usinagem e intemperização na amostra 4                                       | 89 |
| 12 - Efeito da usinagem e intemperização na amostra 5                                       | 90 |
| 13 - Efeito da usinagem e intemperização na amostra 6                                       | 90 |
| 14 - Variação da tensão cisalhante com taxa cisalhante de amostras extraídas de pista ..... | 92 |
| 15 - Módulo de perda <u>versus</u> temperatura de CAP de Refinaria .....                    | 92 |
| 16 - Módulo de armazenamento <u>versus</u> temperatura de CAP de Refinaria .....            | 93 |
| 17 - Tangente $\delta$ <u>versus</u> temperatura de CAP de Refinaria                        | 94 |
| 18 - Efeito da usinagem na variação do módulo de armazenamento com a temperatura .....      | 95 |

## FOTO

### CAPÍTULO IV

|  |    |
|--|----|
| 1 - Viscosímetro cone-placa em funcionamento ..... | 71 |
|--|----|

TABELAS

## CAPÍTULO II

|   |  |    |
|---|--|----|
| 1 | - Regulamento Técnico CNP-14/84 .....                        | 9  |
| 2 | - Regulamento Técnico CNP-21/86 .....                        | 10 |
| 3 | - Famílias de composição química segundo Kolbanovskaya ..... | 14 |
| 4 | - Comportamento reológico em função da temperatura           | 15 |

## CAPÍTULO V

|   |  |    |
|---|--|----|
| 1 | - Resultados de ensaios físico-químicos, químicos e mecânicos de amostras de CAP de Refinaria, CAP após intemperização e CAP extraído de pistas .... | 75 |
| 2 | - Equações de escoamento das amostras de CAP .....   | 84 |

## SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS UTILIZADOS NO TEXTO

|                   |  |
|-------------------|--|
| A                 | - variação da penetração com a temperatura                     |
| a                 | - coeficiente angular da suscetibilidade térmica ISTA          |
| ABNT              | - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS                     |
| AMOLECI           | - ponto de amolecimento, °C                                    |
| <sup>0</sup> API  | - AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE - medida empírica de densidade  |
| AST               | - tempo de sedimentação de asfaltenos                          |
| ASTM              | - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS                   |
| a <sub>T</sub>    | - fator de mudança   |
| ATM               | - alto tamanho molecular                                       |
| ATMD              | - analisador termomecanodinâmico (ou DMTA)                     |
| B                 | - variação da penetração com tempo ou suscetibilidade ao tempo |
| b                 | - coeficiente linear de suscetibilidade térmica ISTA           |
| BR-040            | - rodovia Areal - Moura Brasil                                 |
| BR-101            | - rodovia Niterói - Manilha                                    |
| BTDC              | - BITUMEN TEST DATA CHART                                      |
| BTM               | - baixo tamanho molecular                                      |
| C                 | - constante da equação de Saal                                 |
| c                 | - grau de escoamento complexo                                  |
| C1                | - coeficiente da equação WLF                                   |
| C2                | - coeficiente da equação WLF                                   |
| c1                | - grau de escoamento complexo de amostras                      |
| c2                | - grau de escoamento complexo de CAP usinado                   |
| c3                | - grau de escoamento complexo de CAP intemperizado             |
| CAP               | - cimento(s) asfáltico(s) de petróleo                          |
| CBUQ              | - concreto betuminoso usinado a quente                         |
| CNP               | - CONSELHO NACIONAL DO PETRÓLEO                                |
| COPPE             | - COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA     |
| cP                | - centipoise   |
| CRR               | - CENTRE DE RECHERCHES ROUTIERES                               |
| CSN               | - especificação tchecoslovaca de CAP                           |
| d                 | - diferencial  |
| $\frac{dv_x}{dy}$ | - gradiente de velocidade                                      |
| DENSID            | - densidade a 25/25 °C   |
| DIN               | - DEUTSCH INDUSTRIE NORM                                       |
| DMTA              | - DYNAMIC MECHANICAL THERMAL ANALYSER (ou ATMD)                |

|            |   |
|------------|---|
| DNC        | - DEPARTAMENTO NACIONAL DE COMBUSTÍVEIS                         |
| DNER       | - Departamento Nacional de Estradas de Rodagem                  |
| E          | - módulo de deformação longitudinal ou de Young                 |
| ECA        | - efeito do calor e ar  |
| EUA        | - Estados Unidos da América                                     |
| F          | - força   |
| $F_f$      | - correção de fricção   |
| $F_{\sim}$ | - somatório de forças externas                                  |
| FRAASS     | - ponto de ruptura Fraass                                       |
| f          | - frequência  |
| G          | - módulo de cisalhamento ou módulo cisalhante                   |
| $G'$       | - módulo de armazenamento                                       |
| $G''$      | - módulo de perda   |
| $G^*$      | - módulo complexo   |
| g          | - aceleração da gravidade ou constante gravitacional            |
| GPC        | - cromatografia por permeação em gel                            |
| h          | - desnível  |
| i          | - parte imaginária do plano complexo                            |
| IC         | - índice de instabilidade coloidal                              |
| IP         | - índice de penetração  |
| IST        | - índice de penetração ou de suscetibilidade térmica            |
| K          | - módulo de compressão  |
| $K_D$      | - constante de taxa de cisalhamento ou taxa cisalhante          |
| $K_S$      | - constante de tensão de cisalhamento ou tensão cisa-<br>lhante |
| L          | - comprimento   |
| L          | - carga   |
| $L_2$      | - comprimento capilar   |
| $L_0$      | - comprimento inicial   |
| LCPC       | - LABORATOIRE CENTRAL DE PONTS ET CHAUSSÉES                     |
| m          | - consistência  |
| $m_1$      | - coeficiente de regressão                                      |
| MB         | - método brasileiro   |
| MPa        | - megapascal  |
| MR         | - módulo de resiliência   |
| MTM        | - médio tamanho molecular                                       |
| P          | - pressão   |
| PA         | - ponto de amolecimento, $^{\circ}\text{C}$                     |
| Pa.s       | - Pascal vezes segundo  |

|                  |  |
|------------------|--|
| pen              | - penetração   |
| pen <sub>1</sub> | - penetração a temperatura T <sub>1</sub>  |
| pen <sub>2</sub> | - penetração a temperatura T <sub>2</sub>  |
| P-MB             | - projeto de método brasileiro   |
| PVN              | - <u>penetration viscosity number</u>  |
| PVN 60           | - <u>penetration viscosity number</u> (60)   |
| QUALAGON         | - critério de qualidade da SHELL para CAP  |
| R                | - raio efetivo do tambor   |
| R <sup>2</sup>   | - coeficiente de correlação ao quadrado  |
| r                | - raio do cone   |
| REDUC            | - REFINARIA DUQUE DE CAXIAS  |
| REFAP            | - REFINARIA ALBERTO PASQUALINI   |
| RELCH            | - relação carbono/hidrogênio   |
| REPAR            | - REFINARIA DO PARANÁ  |
| REPLAN           | - REFINARIA DE PAULÍNEA  |
| RILEM            | - REUNION INTERNATIONALE DES LABORATOIRES D'ESSAIS ET DE RECHERCHES SUR LES MATERIAUX ET LES CONSTRUCTIONS |
| RLAM             | - REFINARIA LANDULPHO ALVES - Mataripe   |
| Rpen             | - relação de penetração 25 °C, 25 s, 100 g, pela penetração 25 °C, 5 s, 100 g                              |
| RTFOT            | - estufa Rolling Thin Film Oven Test   |
| S                | - módulo de rigidez  |
| s                | - segundo(s)   |
| SARA             | - fracionamento de cimentos asfálticos em saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) e asfaltenos (A)      |
| SEGAS            | - aparelhagem para envelhecimento de CAP   |
| T                | - temperatura  |
| T <sub>1</sub>   | - temperatura 1  |
| T <sub>2</sub>   | - temperatura 2  |
| T <sub>g</sub>   | - temperatura de transição vítrea  |
| T <sub>m</sub>   | - temperatura de fusão   |
| T <sub>s</sub>   | - temperatura de referência  |
| T <sub>γ</sub>   | - temperatura de transição abaixo de T <sub>g</sub>  |
| T <sub>ℓ,ℓ</sub> | - temperatura de transição secundária acima de T <sub>g</sub>  |
| T <sub>α,c</sub> | - temperatura de transição secundária acima de T <sub>g</sub>  |
| T <sub>β</sub>   | - temperatura de transição secundária abaixo de T <sub>g</sub>   |
| t                | - tempo  |
| t <sub>1</sub>   | - tempo 1  |
| t <sub>2</sub>   | - tempo 2  |

|                            |  |
|----------------------------|--|
| tg ou tan                  | - tangente   |
| UFRJ                       | - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO               |
| URSS                       | - União das Repúblicas Socialistas Soviéticas          |
| $v_1$                      | - viscosidade a temperatura $T_1$                      |
| $v_2$                      | - viscosidade a $T_2$                                  |
| V                          | - volume   |
| $V_f$                      | - volume livre   |
| $v_1$                      | - viscosidade aparente de CAP                          |
| $v_{135}$                  | - viscosidade cinemática a 135 °C                      |
| $v_2$                      | - viscosidade aparente CAP usinado                     |
| $v_3$                      | - viscosidade aparente CAP intemperizado               |
| VABS                       | - viscosidade absoluta a 60 °C                         |
| VTs                        | - <u>viscosity temperature susceptibility</u>          |
| x                          | - plano horizontal                                     |
| y                          | - plano vertical                                       |
| W                          | - watt, unidade de potência                            |
| WLF                        | - equação de variação da viscosidade com temperatura   |
| w                          | - frequência angular                                   |
| $w_1$                      | - velocidade angular                                   |
| $\Delta$                   | - diferencial  |
| $\theta_r$                 | - ângulo de rotação                                    |
| $\theta$                   | - ângulo de cisalhamento                               |
| $\underline{T}$            | - tensor tensão  |
| $\mu$                      | - coeficiente de viscosidade                           |
| $\zeta$                    | - tensão de cisalhamento ou tensão cisalhante          |
| $\zeta_0$                  | - tensão crítica de cisalhamento                       |
| $\zeta_{yx}$               | - tensão cisalhante na direção x com relação a y       |
| $\zeta_1$                  | - tensão cisalhante máxima correspondente a $\gamma_1$ |
| $\sigma$                   | - tensão   |
| $\eta$                     | - viscosidade aparente                                 |
| $\nu$                      | - coeficiente de Poisson                               |
| $\rho$                     | - densidade  |
| $\delta$                   | - ângulo de defasagem                                  |
| $\gamma$                   | - deformação   |
| $\dot{\gamma}$             | - taxa de deformação                                   |
| $\underline{\dot{\gamma}}$ | - tensor taxa de deformação                            |
| $\gamma_1$                 | - deformação imposta máxima                            |
| $\pi$                      | - constante igual a 3,14                               |

- $\alpha$  - constante de proporcionalidade entre tensão e taxa de deformação
- $\eta_n$  - viscosidade aparente à tensão de cisalhamento de  $5 \times 10^5$  dina/cm<sup>2</sup>



## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

#### I.1 - CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES

Os cimentos asfálticos de petróleo (CAP) usados em pavimentação variam bastante em suas propriedades e constituição química, pelo fato de serem provenientes de diferentes petróleos ou mistura de petróleos e de diferentes rotas de produção, em função do petróleo empregado.

A qualidade é especificada e controlada por propriedades físicas. O atendimento das especificações não garante semelhança das demais propriedades. As especificações atuais não contêm os requisitos de desempenho que seriam necessários para garantir durabilidade aos pavimentos. Segundo DIMPFL (1986), seria desejável a inclusão dos seguintes requisitos de desempenho nas especificações da AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM):

a) suscetibilidade térmica — definida pela variação de consistência com a temperatura. A rigidez à alta temperatura e o escoamento à baixa temperatura são importantes no controle da deformação permanente e na formação de trincas, respectivamente;

b) resistência ao envelhecimento — este fenômeno está relacionado à oxidação/evaporação do CAP, durante usinagem e serviço em pavimento, causando endurecimento e podendo levar a trincas e desagregação;

c) adesão do CAP ao agregado — a desagregação é definida pelo descolamento da camada de CAP da superfície do agregado. Isto normalmente acontece por ação de água e tráfego, mas também pode acontecer por falta de coesão do CAP;

d) compatibilidade — a homogeneidade do CAP é assegurada pela boa compatibilidade entre os constituintes, que repercute,

segundo PLANCHER et alii (1979), em boa durabilidade de pavimentos.

Para pesquisa e desenvolvimento de ensaios representativos do desempenho e para melhor conhecimento e avaliação dos CAP, pesquisadores em todo o mundo trabalham no sentido de:

- aperfeiçoar equipamentos para medidas reológicas;
- desenvolver parâmetros de suscetibilidade térmica e índices de durabilidade;
- desenvolver métodos acelerados de envelhecimento e correlações com pistas experimentais;
- aperfeiçoar técnicas analíticas para conhecimento da constituição química do CAP;
- estabelecer correlações entre desempenho em pavimentos e propriedades de CAP e misturas betuminosas.

## I.2 - A PESQUISA

### I.2.1 - OBJETIVOS

O objetivo principal é selecionar e implantar ensaios reológicos, definindo parâmetros que caracterizem os CAP e que se correlacionem com propriedades indicativas do desempenho em pavimentos.

Com a finalidade de alcançar este objetivo, os resultados dos parâmetros reológicos serão usados para:

- avaliar a possível correlação com suscetibilidade térmica, parâmetros de durabilidade, constituição química e propriedades físico-químicas de CAP;
- avaliar procedimento de envelhecimento acelerado de CAP;

- verificar a possível correlação com propriedades mecânicas de misturas betuminosas;
- avaliar efeito da usinagem e serviço em rodovias;
- explicar, através da constituição química, o comportamento reológico, antes e depois do envelhecimento.

### I.2.2 - DESCRIÇÃO E ORGANIZAÇÃO

Para alcançar os objetivos propostos, a pesquisa foi organizada nas várias fases que compõem os capítulos desta Tese.

O capítulo II versa sobre revisão da literatura de alguns temas relevantes dos CAP: definições, produção, especificações, constituição química, misturas betuminosas e reologia.

No capítulo III, são revistos trabalhos experimentais, visando os objetivos propostos, ou seja, correlação da reologia com constituição química, propriedades de misturas betuminosas e comportamento em serviço em rodovias. Nesse capítulo, são, ainda, descritos o desenvolvimento da pesquisa e, em especial, os ensaios reológicos no viscosímetro cone-placa e no analisador termomecanodinâmico.

No capítulo IV, são descritas as amostras de CAP empregadas, a preparação das misturas betuminosas, o intemperismo, bem como os métodos de ensaio para caracterização química e físico-química, as propriedades mecânicas, e é dado especial destaque aos ensaios reológicos, viscosímetro cone-placa e analisador termomecanodinâmico.

O capítulo V é dedicado à apresentação dos resultados obtidos, seja por tabela ou gráficos.

No capítulo VI, buscou-se elaborar uma análise minuciosa dos resultados obtidos, discutindo-os à luz do acervo de que se dispõe, na literatura técnica. Esse capítulo cobre também a

correlação dos resultados em que vários modelos de regressão são propostos.

No capítulo VII, são apresentadas as conclusões do autor, assim como sugestões para pesquisas futuras.

## CAPÍTULO II

### REVISÃO DA LITERATURA

#### II.1 - DEFINIÇÕES

SAMANOS (1985) definiu o cimento asfáltico de petróleo (CAP) como um adesivo termoplástico, impermeável à água, viscoelástico e pouco reativo em que:

a) o comportamento termoplástico possibilita seu manuseio a quente para aplicação em pavimentos; por simples resfriamento, retorna às suas propriedades viscoelásticas, correspondentes às condições de serviço;

b) a impermeabilização da estrutura do pavimento, efetuada pelo CAP, evita a penetração da água de chuva, acarretando escoamento superficial para os canais de drenagem;

c) a viscoelasticidade é a base do comportamento mecânico que o CAP exerce sobre a estrutura do pavimento. Como o nome indica, o CAP combina dois comportamentos distintos: o elástico, sob aplicação de carga curta (tráfego rápido), e o viscoso, sob longos tempos de aplicação de carga;

d) pouca reatividade química confere boa durabilidade. O contato com o ar propicia oxidação lenta, que pode ser acelerada pelo aumento da temperatura.

Como as propriedades dos CAP variam com o tipo de petróleo e o processo que lhe deu origem, serão observados nesta revisão de literatura, primeiramente, a produção de CAP, as especificações vigentes, sua natureza química, estrutura coloidal e, por fim, a reologia.

#### II.2 - PRODUÇÃO

O CAP pode ser produzido de diversas maneiras, em função do tipo de petróleo. A composição do petróleo varia bastante, especialmente no que diz respeito aos teores de frações

destiláveis e resíduo de vácuo, conforme a figura II.1. A composição química do CAP é dependente do tipo de petróleo e processo de refino. Os petróleos utilizados na manufatura de CAP são de base naftênica e intermediária. Os de base naftênica contêm alto teor de resíduo e sofrem destilação em apenas um estágio. São, por exemplo, os petróleos venezuelanos (Boscán e Bachaquero) e o brasileiro (Fazenda Belém). Os petróleos intermediários requerem destilação em dois estágios, a pressão atmosférica e a vácuo. São, por exemplo, os petróleos do Oriente Médio (Kuwait, Kirkuk, Árabe pesado) e o brasileiro (Cabiúnas), que apresentam  $^{\circ}\text{API}$  mais elevados.

CORBETT (1984) apresentou as várias rotas de produção de CAP, segundo a figura II.2. Podem ser utilizados um tipo ou misturas de diferentes tipos de petróleo; o resíduo de vácuo, proveniente da destilação, dependendo da sua consistência, pode ser misturado com outras correntes, para acerto da consistência do CAP, exigida pela especificação. No caso de o resíduo de vácuo, por exemplo, ser pouco viscoso, adicionam-se resíduos de desasfaltação ou efetua-se uma sopragem. Se o resíduo de vácuo, por sua vez, for muito viscoso, pode-se misturar gasóleo pesado.

### II.3 - ESPECIFICAÇÃO

As especificações brasileiras de CAP, regulamentadas pelo Conselho Nacional do Petróleo (CNP), atualmente denominado Departamento Nacional de Combustíveis (DNC), se baseiam nas especificações americanas da ASTM. Têm-se duas em vigor: uma classificada em termos de penetração a  $25^{\circ}\text{C}$ , que se destina a CAP oriundos de petróleos venezuelanos e brasileiros, através da destilação num só estágio, conforme Regulamento Técnico CNP-14/84, apresentada na tabela II.1, baseada na especificação ASTM D 946/82; e outra classificada em termos de viscosidade a  $60^{\circ}\text{C}$ , conforme Regulamento Técnico CNP-21/86, apresentada na tabela II.2, baseada na especificação ASTM D 3381/83.

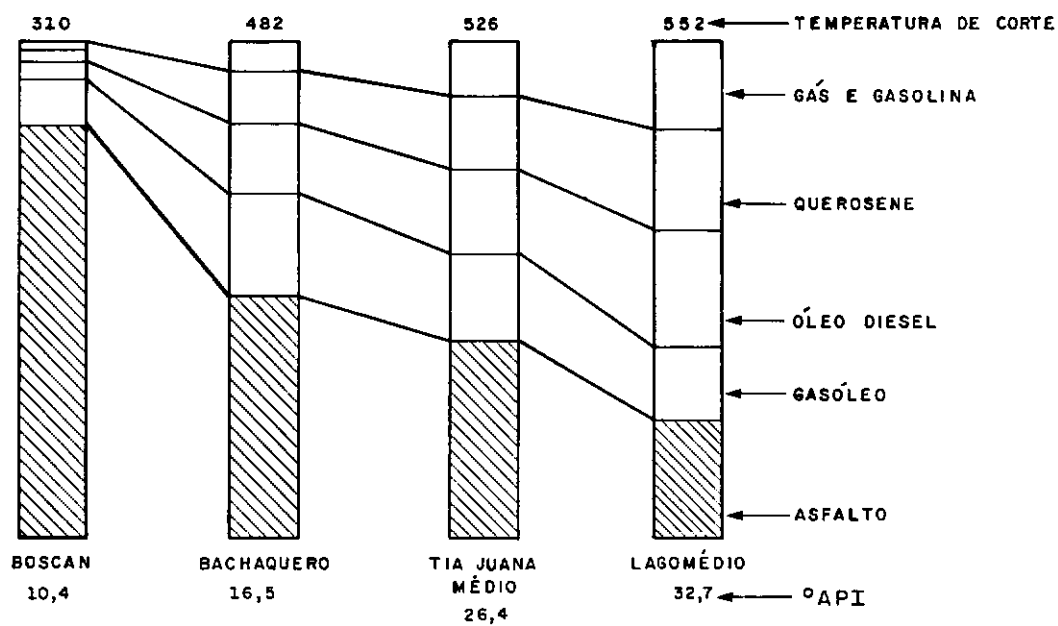


FIG. II. 1 - CONSTITUIÇÃO DE DIFERENTES PETRÓLEOS VENEZUELANOS

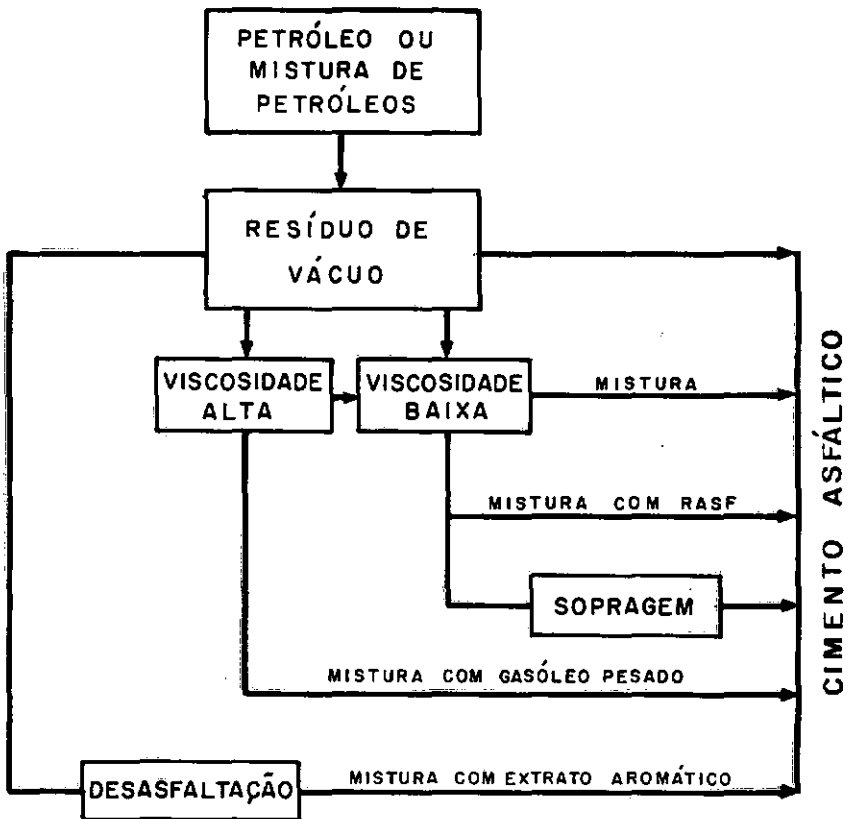


FIG. II. 2 - ROTAS DE PRODUÇÃO DE CAP'S



TABELA II.1

## REGULAMENTO TÉCNICO CNP-14/84

| Características                             | Métodos de Ensaio<br>(MB-ABNT) | Tipos de CAP |             |             |
|---|--------------------------------|--------------|-------------|-------------|
|   |                                | 30/45        | 50/60       | 85/100      |
| Penetração (100 g, 5 s a 25 °C), 0,1 mm     | MB-107                         | 30-45        | 50-60       | 88-100      |
| Ponto de fulgor, °C, mín.                   | MB-50                          | 235          | 235         | 235         |
| Dutilidade a 25 °C, cm, mín.                | P-MB-167                       | 60           | 60          | 100         |
| Viscosidade Saybolt Furol a 135 °C, s, mín. | P-MB-517                       | 110          | 110         | 85          |
| Teor de betume, % em peso, mín.             | MB-166                         | 99,5         | 99,5        | 99,5        |
| Índice de suscetibilidade térmica (*)       |                                | (-2) a (+1)  | (-2) a (+1) | (-2) a (+1) |
| Efeito do calor e do ar:                    | P-MB-425                       |              |             |             |
| % de penetração original, mín.              |                                | 50           | 50          | 47          |
| % de variação em peso, máx.                 |                                | 1,5          | 1,0         | 1,0         |

$$(*) \text{ Índice Pfeiffer e Van Doormaal} = \frac{(500) (\log \text{ pen}) + (20) (PA) - 1951}{120 - (50) (\log \text{ pen}) + (PA)},$$

onde: PA = ponto de amolecimento, °C, conforme MB-164 (tabela II.2).

Nota: O produto não deve produzir espuma quando aquecido a 175 °C.

As especificações vigentes não representam a qualidade requerida para garantir bom desempenho do CAP como ligante de revestimentos asfálticos. Os ensaios constantes das especificações são relativos à consistência, a diferentes temperaturas, suscetibilidade térmica, pureza (solubilidade em tricloroetileno) e envelhecimento, acarretado pela usinagem (efeito do calor e do ar).

Nos EUA, desenvolve-se atualmente um programa de pesquisas de cinco anos de duração, em que um dos objetivos é aprimorar as especificações de CAP. Na Europa, existe a tendência para estabelecimento de uma única especificação, segundo a REFINED BITUMEN ASSOCIATION (1989), para a Comunidade Européia.

VAN GOOSWILLINGEN et alii (1989) revelaram que a SHELL estuda a possibilidade de inclusão de ensaios representativos do desempenho.

TABELA II.2

## REGULAMENTO TÉCNICO CNP-21/86

| Características                                 | Métodos de Ensaio | Tipos de CAP |               |               |
|---|-------------------|--------------|---------------|---------------|
|   |                   | CAP-7        | CAP-20        | CAP-55        |
| Viscosidade a 60 °C, P                          | ASTM D 2171       | 700 ± 300    | 2 000 ± 1 000 | 5 500 ± 2 500 |
| Viscosidade Saybolt Furol a 135 °C, s, mín.     | P-MB-517          | 100          | 120           | 170           |
| Viscosidade Saybolt Furol a 177 °C, s           | P-MB-517          | 15-60        | 30-150        | 50-150        |
| Penetração (100 g, 5 s, a 25 °C), 0,1 mm, mín.  | MB-107            | 90           | 50            | 20            |
| Ponto de fulgor, °C, mín.                       | MB-50             | 220          | 235           | 235           |
| Solubilidade em tricloroetileno<br>% peso, mín. | MB-116            | 99,5         | 90,5          | 99,5          |
| Índice de suscetibilidade térmica (*)           | P-MB-425          | (-2)a(+1)    | (-2) a (+1)   | (-2) a (+1)   |
| Efeito do calor e do ar:                        |                   |              |               |               |
| . Variação em peso, %, máx.                     |                   | 1,0          | 1,0           | 1,0           |
| . Viscosidade a 60 °C, P, máx.                  |                   | 3 000        | 9 000         | 24 000        |
| . Dutilidade a 25 °C, cm, mín.                  |                   | 50           | 20            | 10            |

II.4 - CONSTITUIÇÃO QUÍMICAII.4.1 - Composição

GOODRICH et alii (1986) descreveram os CAP como materiais cujo número de átomos de carbono varia de 24 a 150, com peso molecular de 300 a 2 000, contendo teores significantes de heteroátomos, como nitrogênio, oxigênio, enxofre, vanádio, níquel e ferro. Os heteroátomos exercem um papel importante nas propriedades físicas dos CAP. Os compostos polares são capazes de associações intermoleculares, afetando o ponto de ebulição, solubilidade e viscosidade.

Os CAP consistem de compostos polares e polarizáveis, capazes de associação, e compostos não polares (hidrocarbonetos aromáticos e saturados).

O método analítico mais empregado para o fracionamento de CAP separa os compostos constituintes em quatro categorias. No fracionamento denominado SARA, os asfaltenos são separados por precipitação com n-heptano, enquanto os compostos saturados, aromáticos e as resinas solúveis em n-heptanos, denominados **maltenos**, são separados por cromatografia de adsorção.

a) hidrocarbonetos **saturados (S)**;

b) hidrocarbonetos **aromáticos (A)**;

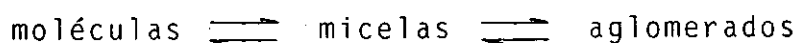
c) **resinas (R)** — constituídas de compostos polares e polarizáveis, poliaromáticos, com alto teor de heteroátomos e de peso molecular inferior ao dos asfaltenos;

d) **asfaltenos (A)** — constituídos de aglomerados de compostos polares e polarizáveis, formados devido a associações intermoleculares; sua composição resulta de um fenômeno de solubilidade do procedimento de separação. Considerados os constituintes responsáveis pelo comportamento reológico dos CAP, são os de maior peso molecular e maior teor de heteroátomos. Sua estrutura é objeto de inúmeros estudos, sendo constituída, segundo BRULÉ (1978), de poliaromáticos policondensados, com encadeamento de hidrocarbonetos naftênicos condensados e cadeias curtas de saturados, conforme a figura II.3. Existem interações intermoleculares devido ao deslocamento da nuvem de elétrons dos aromáticos, que dá lugar a uma estrutura organizada, folheada, denominada **cristalitos**, constituída do empilhamento de quatro a seis redes de poliaromáticos que explicam a formação de micelas, a ser vista posteriormente.

#### II.4.2 - Estrutura Coloidal

BRULÉ et alii (1986) consideram que a reologia e a composição química se inter-relacionam, quando se compreende a

estrutura dos CAP. São sistemas coloidais constituídos por uma suspensão de micelas de asfaltenos, peptizadas pelas resinas, num meio oleoso (óleos saturados e aromáticos), formando o equilíbrio a seguir descrito e representado na figura II.4:



A vantagem deste esquema é introduzir a característica suplementar dos asfaltenos de interação, que conduz à formação de aglomerados, responsáveis pelo caráter **gel**, resultante de associações intermoleculares de compostos polares e polarizáveis.

Esta aglomeração resulta de forças intermoleculares, denominadas forças de Van der Waals (forças secundárias de ligação), de distâncias maiores (0,25 a 0,50 nm) do que as ligações covalentes (0,09 a 0,20 nm) e, conseqüentemente, mais fracas. Estas forças são oriundas de atrações dipolo-dipolo, induzidas pelos heteroátomos (nitrogênio, enxofre, oxigênio e metais) presentes.

A modificação do equilíbrio acima pode ser introduzida pela variação de temperatura, conduzindo a uma modificação do comportamento viscoelástico. Trabalhos efetuados na URSS, com intuito de relacionar as propriedades físicas e a composição química, levaram KOLBANOVSKAYA e MIHAJLOV (1973) a definir três tipos estruturais, correspondentes a três famílias de composição química, conforme a tabela II.3.

Outra maneira de caracterizar o equilíbrio coloidal foi definida por GAESTEL et alii (1971), que estabeleceu o índice de instabilidade coloidal, segundo a equação:

$$IC = \frac{\text{teor de asfaltenos} + \text{teor de saturados}}{\text{teor de resinas} + \text{teor de aromáticos}} \quad (\text{II.1})$$

Quanto maior o índice de instabilidade coloidal, pior é a estabilidade, maior a formação de aglomerados, significando CAP de comportamento tipo **gel**.

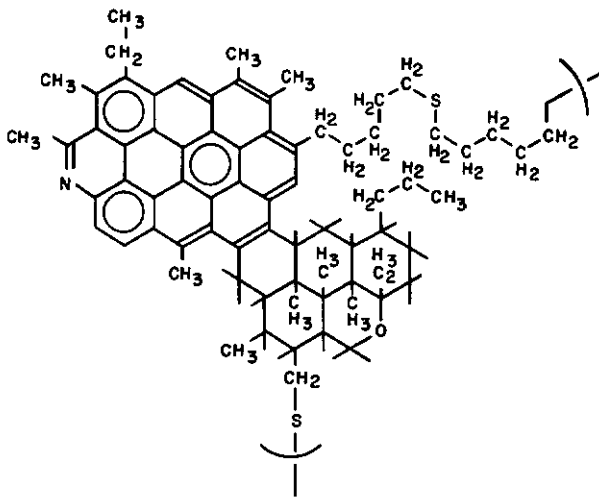


FIG. II. 3 - ESTRUTURA HIPOTÉTICA DE UMA MOLÉCULA DE ASFALTENO

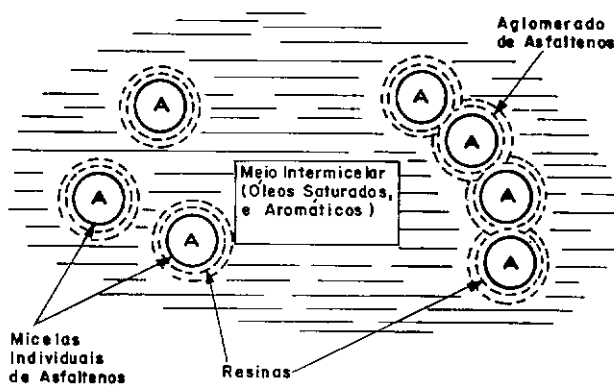


FIG. II. 4 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA COLOIDAL DE CIMENTO ASFÁLTICO

TABELA II.3

## FAMÍLIAS DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA SEGUNDO KOLBANOVSKAYA

| Tipos | Asfaltenos | Resinas | Saturados + Aromáticos |
|-------|------------|---------|------------------------|
| I     | > 25       | < 24    | > 50                   |
| II    | < 18       | > 36    | < 48                   |
| III   | 21 a 27    | 30 a 34 | 45 a 49                |

Tipo I - a estrutura é assegurada por um esqueleto de asfaltenos, formando, à temperatura ambiente, uma rede de coagulação circundada por um meio dispersante fraco de resinas, também denominado de estrutura **gel**.

Tipo II - constituída de uma suspensão diluída e bem estabilizada de asfaltenos num meio dispersante forte de resinas. Neste caso, os asfaltenos não estão interagindo e o comportamento do CAP é praticamente newtoniano, também denominado de estrutura **sol**.

Tipo III - constituída de asfaltenos circundados por um meio dispersante, mais estruturada pelas resinas que no tipo I e menos estruturada do que no meio do tipo II.

Estes diferentes tipos de estrutura conduzem, segundo KOLBANOVSKAYA e MIHAJLOV (1973), numa dada temperatura, a comportamentos reológicos diferentes. A variação das propriedades reológicas, em função da temperatura, é igualmente função da estrutura, como mostra a tabela II.4.

## II.4.3 - ENVELHECIMENTO DE CIMENTOS ASFÁLTICOS

Os constituintes dos CAP se modificam por ação das intempéries. Após sua produção, o CAP sofre a primeira alteração de estrutura molecular, durante as operações de usinagem e a aplicação do concreto betuminoso, usinado a quente (CBUQ), e, depois, uma evolução mais lenta durante o serviço, em presença do ar e da água de chuva, ao longo do tempo.

TABELA II.4

## COMPORTAMENTO REOLÓGICO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

|          |     |   |    |    |    |    |     |     |     |
|----------|-----|---|----|----|----|----|-----|-----|-----|
| Tipo I   | EF  | E | EP |    | EV |    | V   |     |     |
| Tipo II  | EF  |   | EV |    | V  |    |     |     |     |
| Tipo III | EF  |   | EP |    | EV |    | V   |     |     |
|          | -20 | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 | 120 | 140 |

onde:

EF = elastofrágil - comportamento de sólido em que as propriedades avaliadas são módulo de elasticidade e resistência.

E = elástico.

EP = elastoplástico - admite deformações reversíveis que podem ser acompanhadas de escoamento reversível.

V = viscoso - comportamento de um líquido de alta viscosidade, escoamento quase newtoniano.

EV = viscoelástico.

Esta modificação de constituição química ou envelhecimento se traduz, segundo BICHERON et alii (1986), por um aumento de consistência (diminuição da penetração, aumento da viscosidade, do ponto de amolecimento e do ponto de ruptura Fraass), que deve estar provavelmente relacionado ao processo de oxidação, a seguir descrito, acompanhado também pela evaporação dos compostos leves:

- inércia química dos saturados, cujo teor se mantém praticamente inalterado;

- oxidação parcial dos aromáticos, que se transformam em resinas;

- oxidação das frações mais pesadas das resinas, que se transformam em asfaltenos;

- uma parte dos próprios asfaltenos se oxida, modificando seu comportamento.

Em termos de grupamentos funcionais, HUET (1989) descreveu o processo de envelhecimento pelo aumento do teor de grupamentos carbonilas, hidróxidos e sulfóxidos, e aromáticos, visualizados por espectrofotometria ao infravermelho, devido ao processo de oxidação.

#### II.4.4 - TRANSIÇÃO VÍTREA

PEREIRA (1988) descreveu fenômenos de transição vítrea em polímeros da seguinte maneira:

- a energia cinética presente nas moléculas das cadeias poliméricas acarreta movimento microbrowniano à temperatura ambiente. À medida que a temperatura decresce, o movimento se reduz neste processo reversível. A temperatura na qual segmentos de cadeia de tamanho razoável adquirem mobilidade corresponde à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ );

- o termo **volume livre** ( $V_f$ ) é utilizado para descrever o volume ocupado pelos vazios. Este volume é pequeno abaixo de ( $T_g$ ), mas cresce abruptamente acima de ( $T_g$ ); além de transição vítrea, ocorrem transições secundárias:

. ( $T_{\gamma}$ ) abaixo de ( $T_g$ ), correspondente à rotação de grupos finais, defeitos cristalinos e separação de fase de impurezas;

. ( $T_{\beta}$ ) abaixo de ( $T_g$ ), correspondente à mobilidade de grupamentos laterais;

. ( $T_{\ell,\ell}$ ) acima de ( $T_g$ ), correspondente à mobilidade de cadeia como um todo para polímeros amorfos;

. ( $T_{\alpha,c}$ ) acima de ( $T_g$ ), correspondente a um estado de pré-fusão para polímeros cristalinos;



As transições primárias, transição vítrea ( $T_g$ ) e fusão ( $T_m$ ), bem como as transições secundárias, podem ser observadas por dilatometria e calorimetria.

WADA e HIROSE (1960) verificaram a ocorrência do fenômeno de transição vítrea nos cimentos asfálticos, sendo a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) tanto mais alta quanto maior o teor de asfaltenos, indicando a importância das cadeias lineares presentes nos maltenos.

JONGEPIER e KUILMAN (1969) determinaram a temperatura de transição vítrea de vários tipos de CAP, oriundos de petróleos venezuelanos e do Oriente Médio, e verificaram que ( $T_g$ ) desses CAP se apresenta na faixa de -25 a -50 °C.

## II.5 - CARACTERIZAÇÃO DE MISTURAS BETUMINOSAS

Alguns dos ensaios de caracterização de misturas betuminosas podem ser considerados clássicos, pois são correntemente utilizados para estudos de formulação de misturas betuminosas e fazem parte de especificações, como é o caso do ensaio Marshall. A resistência mecânica e a estabilidade obtidas neste ensaio são úteis em função da simplicidade e rapidez de execução. Entretanto, ORSET e GRIMAU (1977) consideraram o ensaio Marshall insuficiente para fornecer respostas a problemas encontrados em pavimentos.

Nos últimos anos, vários pesquisadores desenvolveram novos métodos para melhor conhecimento das misturas betuminosas, seja para explicação de fenômenos, para aperfeiçoar regras de formulação, prever comportamento futuro em pavimentos ou ainda fornecer dados para dimensionamento.

Dentre os novos métodos, tem-se também o desenvolvimento de técnicas de preparação e compactação dos corpos de prova, uma vez que as propriedades mecânicas variam com a composição (teor de CAP, agregados e vazios) e a compactação. Como o ligante constitui a fase contínua, a mistura betuminosa também apresenta comportamento viscoelástico, em que predominam os efeitos da aplicação de carga e temperatura.

As cargas aplicadas podem ser de forma uniaxial, biaxial ou triaxial e, ainda, de modo estático (carga constante de longa duração) ou dinâmico (carga repetida), simulando comportamento em estacionamentos e rodovias, respectivamente.

A seguir, estão descritos alguns ensaios de caracterização de misturas betuminosas, utilizados em laboratório, de forma a fornecer subsídios sobre seu comportamento em pavimentos.

a) Ensaio Marshall (ASTM D 1559/82)

Determina-se a resistência à aplicação da carga radial num corpo de prova cilíndrico. Efetuam-se duas medições: a **estabilidade**, que é a carga requerida para romper o corpo de prova, e a **fluência**, que é a medida da compressão correspondente, requerida para produzir ruptura. Retained Marshall é o ensaio Marshall realizado após imersão do corpo de prova, sob determinadas condições, para garantir adesão do ligante ao agregado.

b) Fluência (creep)

O corpo de prova é submetido a carga constante de longa duração, sob temperatura constante. São medidas as deformações longitudinal e transversal, com o tempo. HEUKELOM e WIJGA (1973) consideram os resultados do teste de especial interesse para o estudo de deformação permanente de rodovias.

c) Módulo de Resiliência por Compressão Diametral (ASTM D 4123/87)

YODER e WITCZAK (1975) descreveram este teste, que envolve o carregamento de um corpo de prova cilíndrico, posicionado diametralmente em relação à direção da compressão, resultando numa tração, agindo perpendicularmente ao longo do plano diametral da força aplicada, que promove a ruptura do corpo ao longo do plano diametral. Este teste originou-se do método brasileiro para concreto, desenvolvido por Lobo Carneiro.

O módulo de resiliência é definido como a relação da tensão aplicada com a deformação axial recuperável.

#### d) Ensaio de Fadiga

A fadiga foi definida por MOTTA (1987) como o número de repetições de uma carga, capaz de provocar ruptura de um corpo de prova, sendo esta carga inferior à resistência de tração do material. Pode ser efetuada a tensão ou deformação controlada. No primeiro caso, a tensão aplicada é constante, a deformação vai aumentando até atingir a ruptura. No caso de deformação controlada, a tensão aplicada vai reduzindo e o módulo de resiliência também vai diminuindo, até atingir o ponto final do teste, definido como determinada fração do módulo inicial.

#### e) Estimativa do Módulo de Rigidez Elástica

O módulo de rigidez pode ser determinado de várias maneiras, usando carga repetida, até mesmo pelo ensaio de fluência de carga estática. Se não houver aparelhagem disponível, o módulo de rigidez elástica de misturas betuminosas pode ser estimado, segundo NOTTINGHAM (1988), a qualquer temperatura e tempo de aplicação de carga, pelo método proposto por técnicos da SHELL, a partir do módulo de rigidez do CAP e da composição da mistura betuminosa.

### II.6 - REOLOGIA

Todos os CAP apresentam comportamento viscoelástico, sendo sua resistência à deformação dependente tanto da temperatura quanto do tempo de aplicação. Somente sob condições extremas, o CAP se comporta como sólido elástico (baixa temperatura e pequeno tempo de carregamento) ou como líquido viscoso (alta temperatura e grande tempo de carregamento). Assim sendo, a suscetibilidade à temperatura e ao tempo de carregamento do CAP é uma variável importante no desempenho em pavimentos.

#### II.6.1 - DEFINIÇÃO

Segundo TRAXLER (1961), a origem da palavra **reologia** data de 500 a.C., quando o filósofo grego Heráclito usou a expressão panta rhei, que significa **tudo flui**.

Bingham fundou, em 1929, nos EUA, a Sociedade de Reologia. Na área de asfalto, os fundadores da reologia foram Henckly (1927), Weissenberg (1947) e Renier (1948).

A reologia é definida por BRETAS (1987) como a ciência que trata do estudo do escoamento e deformação da matéria. Ou, ainda, por BARTH (1962), como o estudo da relação tensão versus deformação de um material em função do tempo e da temperatura.

## II.6.2 - RELAÇÃO TENSÃO VERSUS DEFORMAÇÃO

MARTINS (1987) apresentou a mecânica do contínuo como base para estimativa das tensões e deformações, sob ação de um carregamento estático ou dinâmico.

O contínuo é definido como matéria infinitamente divisível que se distribui continuamente ao longo de todo o volume do corpo, não havendo vazios. Assim sendo, as tensões e deformações são contínuas no espaço e tempo.

A mecânica do contínuo é o estudo do seu comportamento, quando em movimento ou em equilíbrio, sob ação de forças externas (ação da gravidade ou forças de superfície — viscosas ou de pressão). Para se produzir escoamento ou deformação num elemento do contínuo, há necessidade de aplicação de tensões (força por unidade de área) que podem ser normais (tração ou compressão) ou tangenciais (cisalhamento).

Sob ação de forças externas, desenvolvem-se no meio contínuo forças internas que geram, num elemento infinitesimal de volume, o tensor tensão de nove componentes (seis tangenciais e três normais), definindo o estado de tensão.

A equação de equilíbrio (equação de Navier) descreve o equilíbrio para elemento do contínuo, sob ação de forças externas:

$$\underline{T} + \underline{F} = 0 \quad (II.2)$$

onde:

$\underline{T}$  = tensor tensão;  
 $\underline{F}$  = forças externas.

A equação constitutiva ou reológica de estado (II.3) relaciona o tensor tensão (nove componentes (seis de cisalhamento e três normais)) ao tensor deformação, à semelhança da lei de Hooke, definindo o tipo de fluido.

$$\underline{T} = \underline{\alpha} \underline{\gamma} \quad (II.3)$$

Esta equação caracteriza o fluido em qualquer fluxo, porque determina a relação entre as deformações sofridas pelo material e as tensões resultantes como resposta.

Existe uma quantidade grande de equações constitutivas em função de considerações propostas, mas uma das mais empregadas é a equação de um fluido newtoniano, cuja relação de taxa de deformação e tensão de cisalhamento é linear e onde  $\mu$  é o coeficiente de viscosidade constante.

$$\zeta = \mu \dot{\gamma} \quad (II.4)$$

#### II.6.2.1 - Módulos

Dependendo do tipo de força aplicada, têm-se diferentes tipos de módulos que relacionam a tensão aplicada à deformação resultante:

- módulo de cisalhamento (G) — a baixas deformações, o cisalhamento provoca apenas mudança de forma (fig. II.5). O módulo de cisalhamento é a razão da tensão de cisalhamento ( $\zeta$ ) pela deformação ( $\gamma$ ) igual a  $\tan \theta$ , que, para baixos ângulos, é o próprio ângulo  $\theta$ :

$$G = \frac{\zeta}{\theta} \quad (II.5)$$

- módulo de compressão (K) — a compressão acarreta mudança de volume (fig. II.6). O módulo de compressibilidade é

a relação da pressão (P) pela deformação ( $\gamma$ ) igual à variação de volume:

$$K = \frac{P}{\gamma} = \frac{P}{\Delta V/V} \quad (\text{II.6})$$

- módulo de deformação longitudinal (E) — as tensões normais acarretam mudança de volume e forma (fig. II.7). O módulo de deformação longitudinal é a relação da tensão normal ( $\sigma$ ) pela deformação ( $\gamma$ ) igual à variação de comprimento:

$$E = \frac{\sigma}{\gamma} = \frac{\sigma}{\Delta L/L_0} \quad (\text{II.7})$$

#### II.6.2.2 - Relação Entre os Módulos

O coeficiente de Poisson ( $\nu$ ) é definido como a razão entre a deformação vertical pela deformação horizontal:

$$\nu = \frac{-\gamma_y}{-\gamma_x} \quad (\text{II.8})$$

Pode ser expresso em termos de variação de volume com a deformação:

$$\nu = \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{1}{V} \frac{dV}{d\gamma} \right] \quad (\text{II.9})$$

Quando o material for incompressível,  $dV/d\gamma = 0$ , que é o caso dos CAP, o coeficiente de Poisson assume o valor de 0,5.

Tendo em vista a relação existente entre os três módulos,

$$E = 2 G (1 + \nu) = 3 K (1 - 2 \nu), \quad (\text{II.10})$$

o valor de Poisson de 0,5 de CAP simplifica a relação anterior entre o módulo de extensão (elasticidade) e o de cisalhamento:

$$E = 3 G \quad (\text{II.11})$$

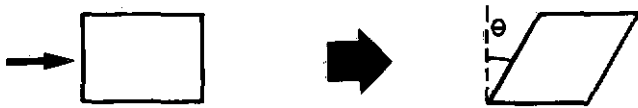


FIG. II. 5 - CISCALHAMENTO SIMPLES

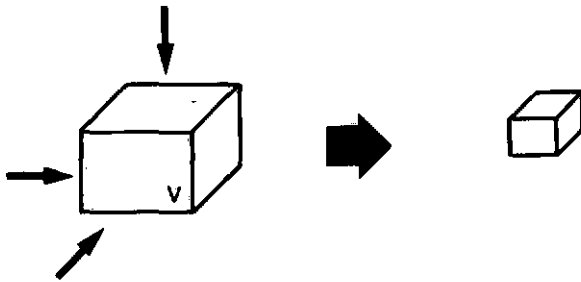


FIG. II. 6 - COMPRESSÃO TRIAXIAL

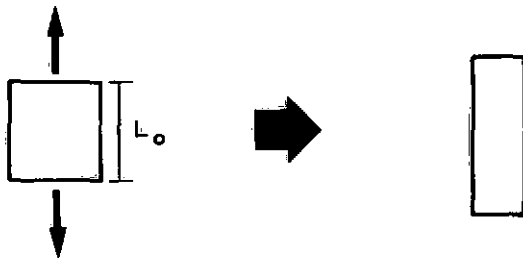
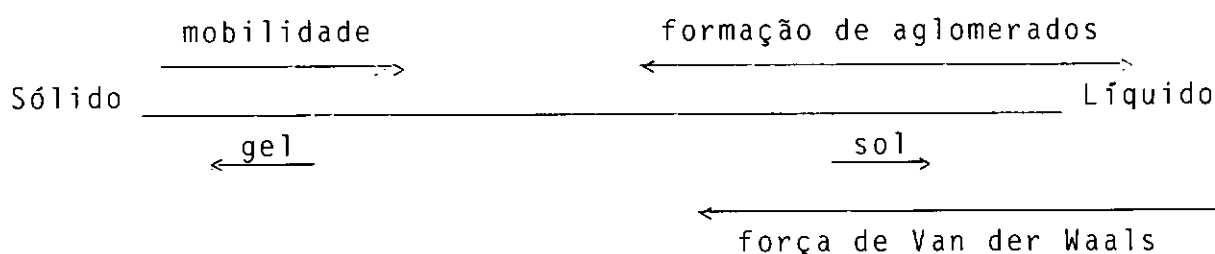


FIG. II. 7 - TRAÇÃO UNIAXIAL

### II.6.3 - VISCOELASTICIDADE

A maior parte dos CAP à temperatura ambiente apresenta comportamento intermediário entre o sólido e o líquido ideal.



A passagem de sólido a líquido, em termos de reologia de CAP, passa do comportamento **gel** a **sol**, correspondendo, em termos de estrutura, a maior mobilidade, diminuição das forças de Van der Waals e destruição de aglomerados.

#### II.6.3.1 - Corpo Elástico Ideal

O sólido ideal da lei de Hooke, quando sujeito a uma tensão normal, sofre deformação reversível espontânea. A relação tensão aplicada e deformação correspondente é linear e constante, conforme figura II.8, denominada módulo de Young (E):

$$E = \frac{\sigma}{\gamma} \quad (\text{II.12})$$

#### II.6.3.2 - Corpo Viscoso Ideal

O líquido viscoso ideal, que segue a lei de Newton, quando sujeito a uma tensão de cisalhamento, escoar e sofre deformação irreversível, conforme figura II.9. A relação tensão de cisalhamento aplicada com a taxa de deformação é linear e constante, representada pela equação II.13.

$$\tau_{yx} = \mu \frac{dv_x}{dy} = \mu \frac{d\gamma}{dt} \quad (\text{II.13})$$



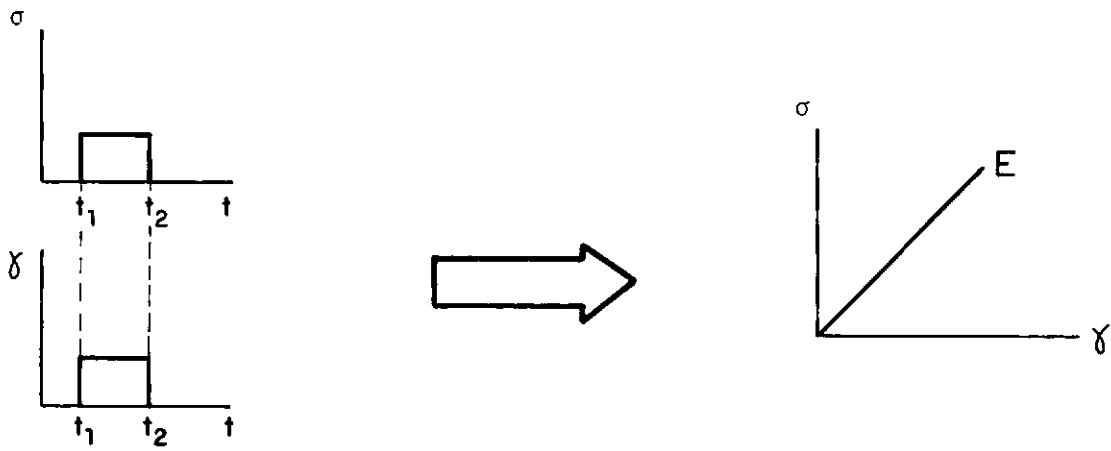


FIG. II. 8 - TRAÇÃO -ELONGAÇÃO SEGUNDO LEI DE HOOKE

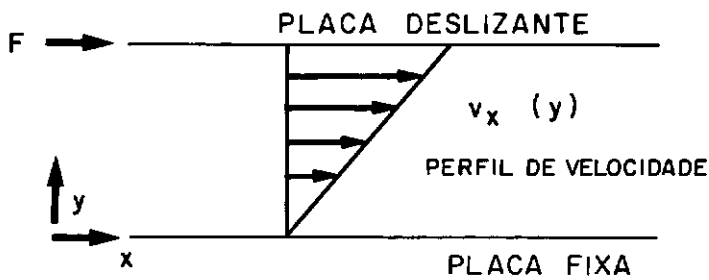


FIG. II. 9 - CISALHAMENTO ENTRE DUAS PLACAS PARALELAS

### II.6.3.3 - Coeficiente de Viscosidade ( $\mu$ )

Está relacionado à resistência do material a sofrer deformação irreversível (conversão de energia mecânica em calor). Pode ser interpretado como um tipo de módulo, por similaridade aos sólidos hookeanos, em que é dependente apenas da temperatura, pressão e composição (fig. II.10).

### II.6.4 - FLUIDOS NÃO-NEWTONIANOS

São fluidos cuja viscosidade aparente ( $\eta$ ) depende da taxa de cisalhamento  $\eta = \eta(\dot{\gamma})$ .

|               |   |                        |
|---------------|---|------------------------|
| Classificação | { | independentes do tempo |
|               |   | dependentes do tempo   |

#### II.6.4.1 - Independentes do Tempo

À baixa temperatura, MANG TIA e BYRON (1985) observaram que a curva  $\log \zeta \times \log \dot{\gamma}$  dos CAP exibe uma região aproximadamente linear, onde a chamada lei da potência pode ser considerada válida. A tensão de cisalhamento varia linearmente com a taxa de deformação, elevada a uma exponencial, modelo denominado de Ostwald de Waele. Este modelo tem base empírica, mas é muito bem aceito.

$$\text{Se: } \eta = m \dot{\gamma}^{c-1} \text{ e já que } \eta = \frac{\zeta}{\dot{\gamma}}$$

$$\text{então: } \zeta = m \dot{\gamma}^c \text{ ou } \log \zeta = \log m + c \log \dot{\gamma} \quad (\text{II.14})$$

$c$  = grau de escoamento complexo e  $m$  = consistência

Em gráfico log-log, a relação entre a tensão cisalhante e a taxa cisalhante é uma reta onde  $c$  é a inclinação da reta, denominado grau de escoamento complexo e o  $\log m$ , a interseção com o eixo, denominada consistência, representada na figura II.11.

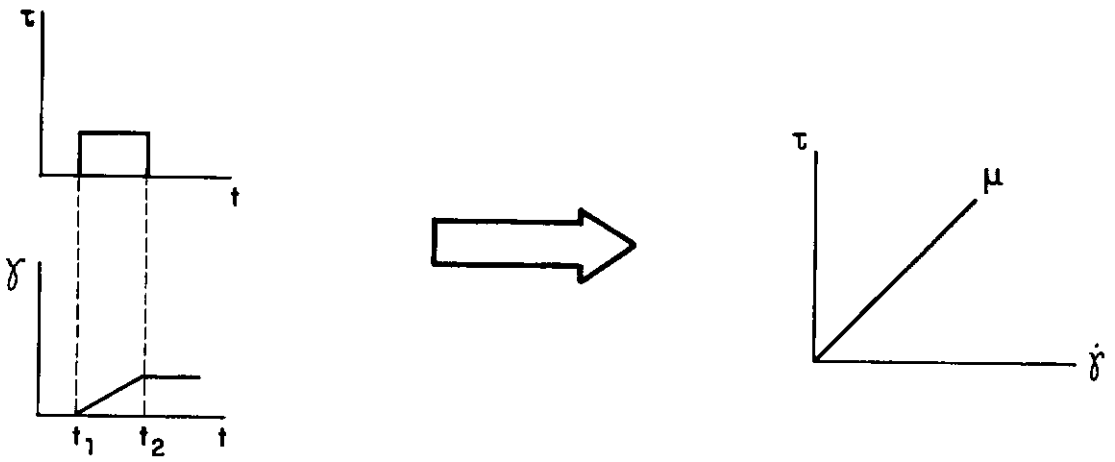


FIG. II. 10 - CISALHAMENTO IDEAL SEGUNDO LEI DE NEWTON

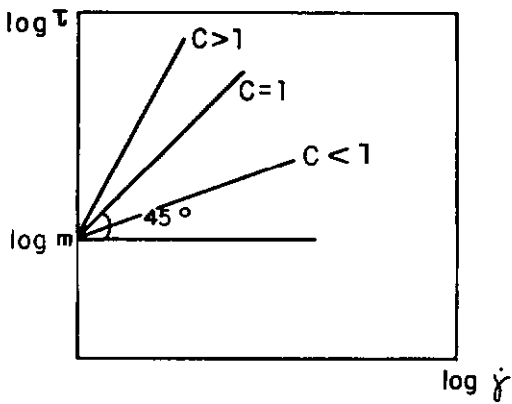


FIG. II. 11 - TENSÃO CISALHANTE X TAXA DE CISALHAMENTO (  $\log - \log$  )

Quando:  $c = 1$ ,  $m = \mu$  newtoniano;  
 $c < 1$  pseudoplástico;  
 $c > 1$  dilatante.

#### — Newtoniano

A figura II.12 mostra a curva tensão cisalhante versus taxa de cisalhamento, sendo o coeficiente angular da reta newtoniana o coeficiente de viscosidade, que é tanto maior quanto maior o ângulo.

#### — Pseudoplástico

Neste tipo de fluido, a tensão cisalhante aplicada destrói a estrutura coloidal e produz uma nova estrutura, orientada no sentido do cisalhamento, reduzindo a viscosidade, que é a resistência ao movimento. Normalmente, o asfalto soprado é pseudoplástico. A viscosidade aparente diminui com o aumento da tensão de cisalhamento ou taxa cisalhante. Este fenômeno encontra-se ilustrado na figura II.13.

#### — Fluido de Bingham

A tensões de cisalhamento inferiores à tensão crítica ( $\tau_0$ ), a viscosidade aparente é infinita e o fluido se comporta como um sólido elástico. Quando a tensão crítica é ultrapassada, a viscosidade é finita e o fluido pode se comportar como newtoniano, pseudoplástico e dilatante. O comportamento newtoniano é mostrado na figura II.12.

#### — Dilatante

A tensão cisalhante aplicada favorece a formação de aglomerados, opondo-se ao movimento, aumentando o atrito e, por conseqüência, aumentando a viscosidade. Fornece resposta contrária ao pseudoplástico (fig. II.13). A altas tensões de cisalhamento, os CAP podem se comportar como dilatantes.

MANG TIA e BYRON (1985) reportaram que Schweyer conduziu um número limitado de testes indicativos de que o comportamento reológico dos CAP deve variar de pseudoplástico a

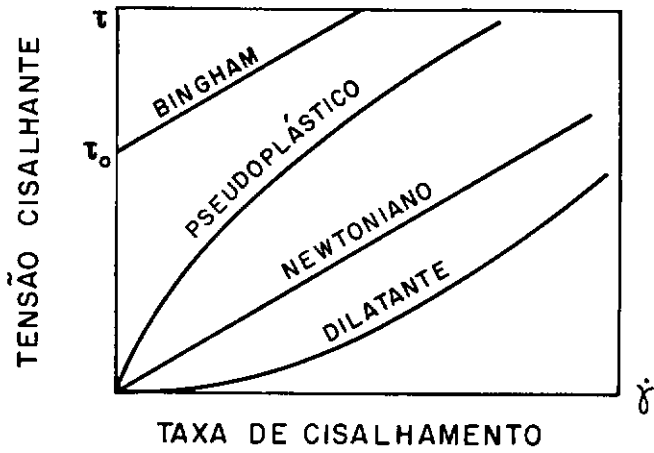


FIG. II. 12 - TENSÃO CISALHANTE VERSUS TAXA DE CISALHAMENTO DOS VÁRIOS TIPOS DE FLUIDO

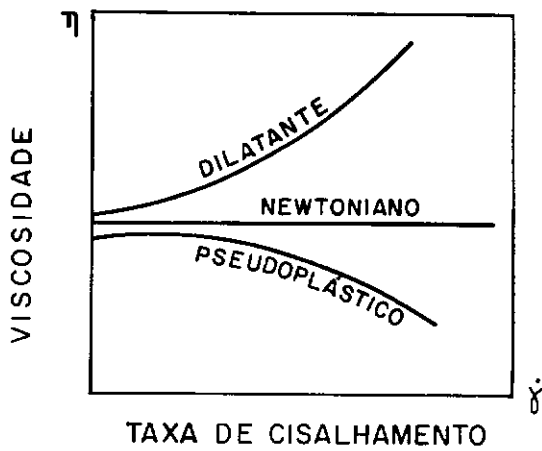


FIG. II. 13 - VISCOSIDADE DE VÁRIOS TIPOS DE FLUIDOS

dilatante, passando por newtoniano, à medida que aumenta a tensão de cisalhamento (fig. II.14).

#### II.6.4.2 - Dependentes do Tempo

Os líquidos que apresentam formação e/ou destruição de micelas ou aglomerados com variação da tensão de cisalhamento podem apresentar comportamento reológico dependente do tempo, se o processo de formação de estrutura coloidal for de velocidade diferente do de destruição.

##### — Tixotrópicos

Os fluidos tixotrópicos são pseudoplásticos, mas nem sempre os pseudoplásticos exibem tixotropia. No caso de tixotropia, há formação de uma curva de histerese, no sentido horário, no gráfico tensão versus taxa cisalhante, representado na figura II.15.

##### — Reopéticos

O comportamento que acarreta curva de histerese nos dilatantes é a **reopexia**. Neste caso, também os reopéticos são dilatantes, mas nem todos os dilatantes são reopéticos. A curva de histerese é no sentido anti-horário, contrário ao tixotrópico.

##### — Viscoelásticos

Exibem dissipação viscosa e recuperação elástica; podem ser considerados fluidos dependentes do tempo.

#### II.6.5 - TESTES DE ESCOAMENTO EMPÍRICO

Os testes a seguir descritos fazem parte de especificações brasileiras e estrangeiras. São testes empíricos, mas empregados com muita frequência para caracterizar o comportamento reológico dos CAP.

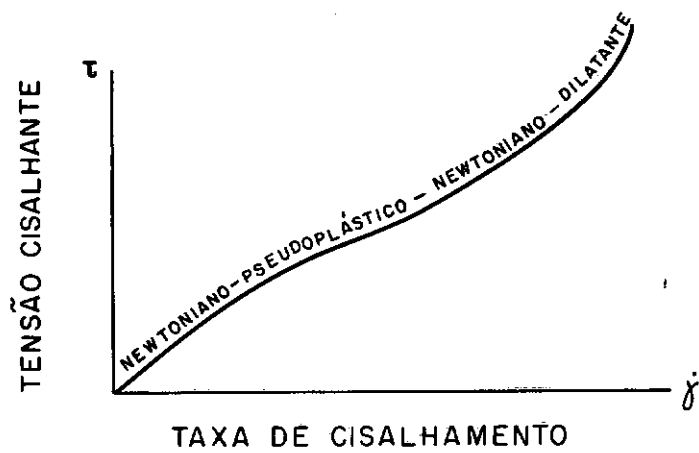


FIG. II. 14 - VARIAÇÃO HIPOTÉTICA DO COMPORTAMENTO DOS CAP'S SEGUNDO SCHWEYER

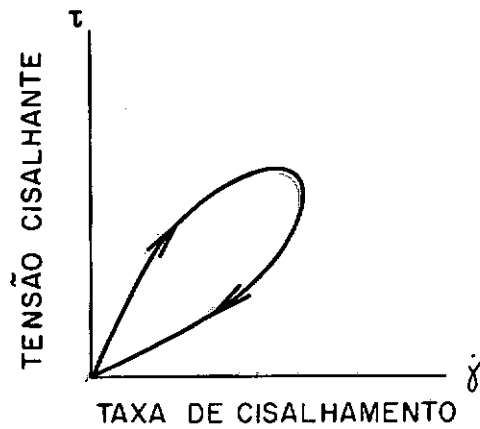


FIG. II. 15 - FLUIDO PSEUDOPLÁSTICO TIXOTRÓPICO

#### II.6.5.1 - Ponto de Ruptura Fraass (IP/87)

É a temperatura na qual o CAP, quando tensionado, tende mais a romper do que a fluir. No teste, uma placa revestida de CAP, flexionada sob determinadas condições, é submetida à temperatura decrescente. O ponto de ruptura é a temperatura onde aparece a primeira fissura no revestimento de CAP.

#### II.6.5.2 - Ponto de Amolecimento (ASTM D 36/86)

Neste teste, dois discos de CAP, moldados em anéis, são aquecidos a uma taxa controlada, num banho líquido, enquanto cada um suporta uma esfera de aço. O ponto de amolecimento é a temperatura em que os discos amolecem o suficiente para permitir que as esferas atravessem os discos, caindo de uma distância de 25 mm.

#### II.6.5.3 - Penetração (ASTM D 5/86)

A penetração é medida no penetrômetro, por meio de agulha padronizada, aplicada sob condições determinadas. É uma medida de consistência: quanto maior a penetração, mais mole é o CAP. Pode ser realizada a diferentes temperaturas, tempos de aplicação e carga: 0 °C, 4 °C, 15 °C, 25 °C e 35 °C; tempos de 5 a 25 s e pesos de 50 a 200 g.

Como nem sempre é possível efetuar ensaio de penetração (pen), devido à grande quantidade de amostra exigida, principalmente em amostras de CAP recuperadas de mistura betuminosa, alguns cientistas estudaram a relação viscosidade versus penetração, tendo em vista que o ensaio de viscosidade consome pouca quantidade de amostra. Os estudos resultaram na equação II.15, estabelecida por HUET e ISTA (1984), para CAP de viscosidade aparente ( $\eta_n$ ) superior a  $10^6$  P a 25 °C e sob tensão de cisalhamento da ordem de  $5 \times 10^5$  dina/cm<sup>2</sup>.

$$(\text{pen})^{3,293} = \frac{1,611 \times 10^{11}}{\eta_n} \quad (\text{II.15})$$



#### II.6.5.4 - Dutibilidade (ASTM D 113/86)

A dutibilidade é medida pela distância máxima a que o corpo de prova se alonga sem romper, quando suas extremidades são tracionadas a velocidades e temperaturas estabelecidas. Usualmente, efetua-se a 5 °C, 10 °C, 15 °C, 20 °C e 25 °C.

Segundo TRAXLER (1961), a dutibilidade se correlaciona bem com o coeficiente "c", grau de escoamento complexo.

A REFINED BITUMEN ASSOCIATION (1989) recomenda o ensaio de dutibilidade a temperaturas inferiores a 25 °C, como teste a ser incluído na especificação da Comunidade Européia de CAP, e para garantir a coesão do CAP.

#### II.6.6 - RELAÇÃO VISCOSIDADE VERSUS TEMPERATURA

Com o propósito de extrapolar ou interpolar os valores de viscosidade a temperaturas diferentes das utilizadas experimentalmente, vários cientistas estudaram a relação viscosidade versus temperatura. De modo geral, os CAP são newtonianos acima de 60 °C, enfocando a região de bombeamento, mistura, espalhamento e compactação. Quando o fluido é newtoniano, é possível se estabelecer uma relação que forneça, como resultado gráfico, uma linha reta. Abaixo de 60 °C, os CAP apresentam comportamento não-newtoniano, onde entram outras variáveis, como a taxa cisalhante. Esta região corresponde a temperaturas em que o CAP está em serviço, sujeito ao tráfego. Alguns resultados estão listados a seguir:

a) válida acima de 60 °C, ISTA e HUET (1984) observaram uma série de resultados experimentais de viscosidade, que se comportavam analogamente à equação de escoamento de polímeros, proposta por FOX et alii (1956). Assim sendo, Huet desenvolveu a equação II.16 a partir de uma adaptação da equação de Fox, cuja representação gráfica é uma reta, onde está expresso em Pa.s e a temperatura, em grau Kelvin;

$$\frac{\log \frac{\eta_{T_1}}{T_1} - \log \frac{\eta_{T_2}}{T_2}}{\frac{1}{T_1^4} - \frac{1}{T_2^4}} = K E_a \quad (\text{II.16})$$

onde  $E_a$  = energia de ativação.

b) válida para líquidos acima de 60 °C, a norma ASTM D 341 apresenta uma relação viscosidade (v) versus temperatura (T) para produtos de petróleo, entre eles, o CAP;

$$\log \log Z = A - B \log T, \text{ onde } Z = (v + 0,7 + C - D + E - F + G - H)$$

A e B são constantes; C, D, E, F, G e H variam com viscosidade.

c) válida a qualquer temperatura, sendo que, abaixo de 60 °C, devem ser plotados pelo menos três pontos, pois a representação deixa de ser linear. A norma ASTM D 2493 desenvolveu um gráfico que relaciona log log viscosidade (cP) versus log temperatura grau Rankine;

d) segundo o BITUMEN TEST DATA CHART (BTDC), desenvolvido por HEUKELOM (1969), o gráfico apresentado na figura II.16 se divide em duas regiões: a primeira, de temperaturas de serviço, onde se plota penetração versus temperatura, segundo a relação a ser vista no item II.6.7; a segunda, de temperaturas de aplicação, onde se plota viscosidade versus temperatura, baseada na equação WLF, conforme o item e.

Os resultados experimentais obtidos por Heukelom demonstraram ser possível classificar os CAP em três categorias:

. classe S — oriundos de destilação direta (straight run), considerados bons para pavimentação, cujas retas obtidas nas duas regiões coincidem (fig. II.16);

. classe W — oriundos de destilação direta, mas, a partir de petróleos parafínicos (wax), não são considerados bons para pavimentação, e as retas obtidas nas duas regiões são paralelas (fig. II.16);

. classe B — oriundos de processo de sopragem (blown), não são considerados bons para pavimentação, e as retas obtidas nas duas regiões se cruzam (fig. II.16).

KROM e DORMON (1963) propuseram três requisitos básicos para aplicações rodoviárias, baseados no BTDC:

. com a finalidade de garantir uma boa mistura betuminosa, a viscosidade do CAP deve se situar em 2 poise, entre 140 e 160 °C;

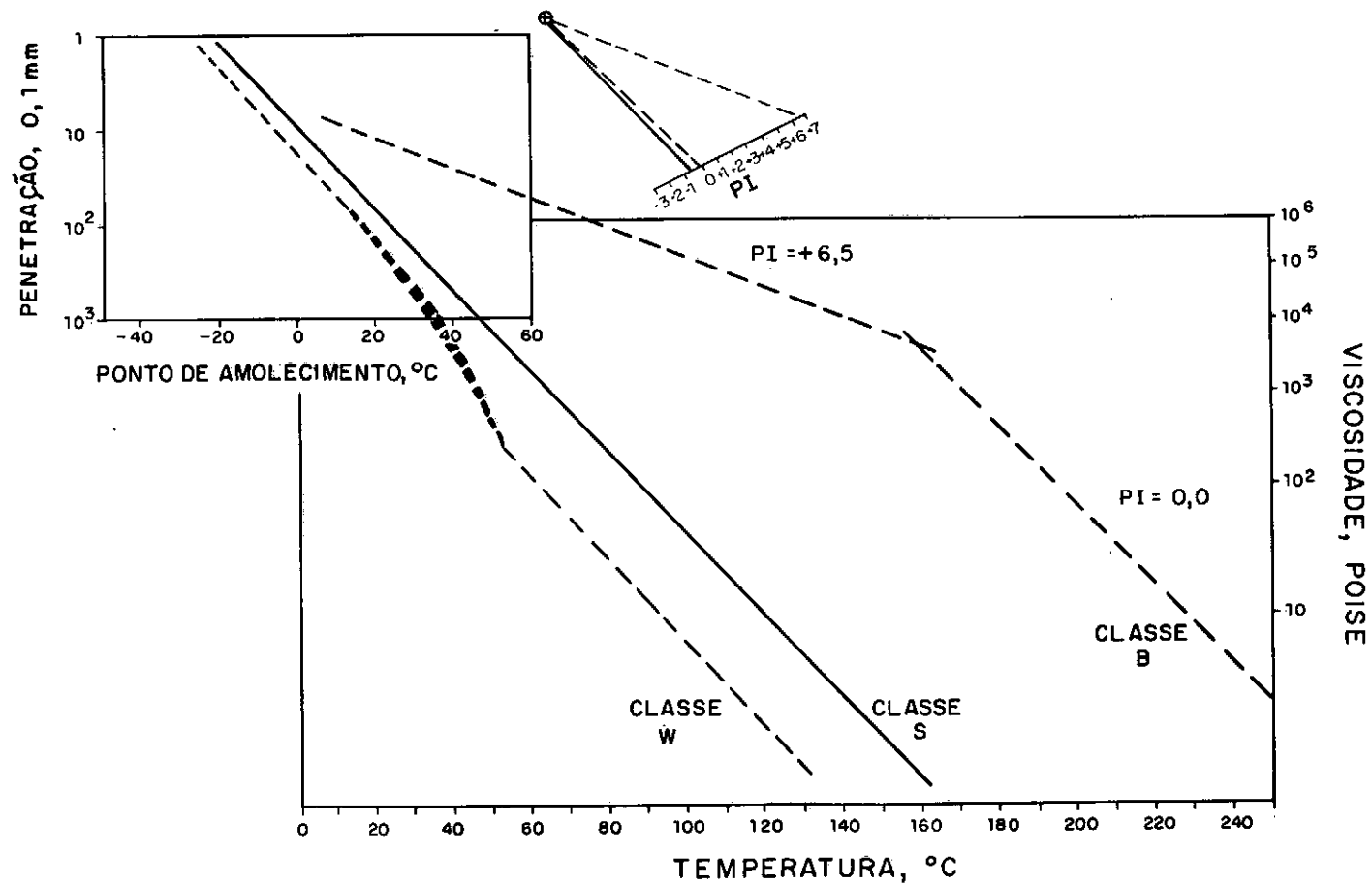


FIG. II. 16- GRÁFICO DE HEUKELOM. ( BTDC )

. para evitar deformação permanente, a viscosidade a 60 °C deve ter, para quatro diferentes tipos de CAP, valor mínimo de 300, 700, 2 000 e 6 000 P, em função do tráfego e do clima;

. para evitar fissuras a baixas temperaturas, o ponto de ruptura deve ser inferior a 0, -10, -20 e -30 °C, para quatro diferentes tipos de CAP, em função do clima;

e) equação WLF adaptada por DOBSON (1972)

Baseado na equação desenvolvida por WILLIAMS et alii para polímeros (1955), Dobson procurou desenvolver uma equação que pudesse ser utilizada tanto para temperaturas de serviço como de aplicação, e que ainda representasse uma reta. Foi verificado experimentalmente ser possível a utilização da equação WLF, através de modificações nas constantes e no estabelecimento de validade das mesmas, em função da temperatura de referência do material ( $T_s$ ).

$$\log \frac{\eta_T}{\eta_{T_s}} = \frac{-C_1 (T - T_s)}{C_2 + T - T_s}, \quad (\text{II.17})$$

onde:

$$C_1 = 8,86 \text{ e } C_2 = 101,6 \text{ para } T > T_s;$$

$$C_1 = 12,5 \text{ e } C_2 = 142,5 \text{ para } T < T_s.$$

$T_s$  é obtida a partir de valores de viscosidade aparente, a 25 °C, quando determinados a tensão de cisalhamento de  $3 \times 10^5$  e  $10^4$  dina/cm<sup>2</sup> e, ainda, a viscosidade a 60 °C, determinada no viscosímetro capilar a vácuo.

#### II.6.7 - SUSCETIBILIDADE TÉRMICA

Como o CAP em serviço está sujeito a temperaturas que variam bastante, é importante assegurar variação adequada da temperatura com a consistência, de modo a evitar que, no inverno, se tenham fissuras devido a sua alta consistência a baixas temperaturas, e, no verão, deformação permanente devido à baixa consistência a altas temperaturas.

Existem várias maneiras de representar esta variação, ou melhor, a suscetibilidade térmica.

#### II.6.7.1 - Índice de Penetração (IP) ou Índice de Suscetibilidade Térmica (IST)

Desenvolvido por Pfeiffer - van Doormaal, baseia-se na relação estabelecida por SAAL e LABOUT (1936), que observaram experimentalmente que a variação da penetração com a temperatura e com o tempo de aplicação de carga segue a equação II.18.

$$\log \text{ pen} = A T + B \log t + C, \quad (\text{II.18})$$

onde:

T = temperatura;

t = tempo de aplicação.

Quando se quer somente a variação da temperatura, considera-se o tempo constante, a equação será:

$$\log \text{ pen} = A T + C, \quad (\text{II.19})$$

onde:

$$A = \frac{\log \text{ pen}_1 - \log \text{ pen}_2}{T_1 - T_2}$$

Como o valor de A é muito pequeno, PFEIFFER e VAN DOORMAAL (1936) criaram um fator multiplicativo, expresso através de IST.

$$\text{IST} = \frac{20 - 500 A}{1 + 50 A} \quad (\text{II.20})$$

IST fornece valores da ordem de -2 a +1 para CAP de uso rodoviário, tal que o valor zero significa suscetibilidade adequada, e valores abaixo de -1 indicam CAP suscetíveis, que variam muito de consistência com a temperatura.

VAN DER POEL (1954) observou experimentalmente que o ponto de amolecimento (PA) corresponde à temperatura que, para qualquer CAP, fornece 800 de penetração. Assim sendo, o valor de A pode ser determinado pela equação II.21.

$$A = \frac{\log 800 - \log \text{pen}}{\text{PA} - 25} \quad (\text{II.21})$$

Hoje em dia, nem todos os CAP apresentam esta correspondência, mas, como a diferença é pequena, a obtenção do valor de A pelo ponto de amolecimento ainda é muito empregada. Na prática, é mais simples se determinar um ponto de amolecimento e uma penetração a 25 °C do que duas penetrações a temperaturas diferentes.

VAN DER POEL (1954) observou experimentalmente, também, que o ponto de ruptura Fraass corresponde à temperatura que, para qualquer CAP, fornece 1,5 de penetração.

O índice de suscetibilidade térmica também pode ser determinado pelo gráfico BTDC, a partir de uma paralela à reta penetração versus temperatura na região de serviço, através de um ponto marcado no BTDC como ponto de origem.

Quando a temperatura é constante, a equação de Saal passa à seguinte forma:

$$\log \text{pen} = B \log t + C, \quad (\text{II.22})$$

onde:

$$B = \frac{\log \text{pen}_1 - \log \text{pen}_2}{\log t_1 - \log t_2}$$

B é chamado de suscetibilidade da penetração ao tempo. Seu valor, segundo OUTER (1961), está ligado à reologia do CAP, conforme a faixa estipulada a seguir.

$$\begin{aligned}
 B &= 0,5 \text{ newtoniano} \\
 0,45 > B > 0,25 &\text{ viscoelástico} \\
 B < 0,25 &\text{ elástico}
 \end{aligned}$$

Outra maneira de se expressar a suscetibilidade ao tempo, e que faz parte de especificações belgas para formulação de misturas betuminosas, é o índice  $R_{pen}$ , que deve ser inferior ou igual a 2, para garantir boa resistência à fadiga, expresso conforme a equação (II.23) (desenvolvido pelo CENTRE DE RECHERCHES ROUTIERES (1987)).

$$R_{pen} = \frac{\text{penetração a } 25^{\circ}\text{C, } 25 \text{ s, } 100 \text{ g}}{\text{penetração a } 25^{\circ}\text{C, } 5 \text{ s, } 100 \text{ g}} \quad (\text{II.23})$$

O mesmo efeito pode ser obtido, segundo estudos de VERSTRAETEN (1976), de forma a garantir vida em fadiga da mistura betuminosa, se o valor de  $B$  for menor do que 0,43.

Resultados experimentais, apresentados por HEUKELOM e WIJGA (1973), revelaram que a razão  $A/B$  é constante e igual a 0,112. Este fato permite que se determine  $A$  através de  $B$ , ou vice-versa, reduzindo o número de ensaios a serem realizados. A expressão do IST, em função de  $B$ , encontra-se descrita a seguir:

$$IST = \frac{20 - 5,6 B}{1 + 5,6 B} \quad (\text{II.24})$$

#### II.6.7.2 - PVN (viscosidade a $135^{\circ}\text{C}$ e penetração a $25^{\circ}\text{C}$ )

McLEOD (1985) criou um índice, denominado penetration viscosity number (PVN), para expressar a suscetibilidade dos CAP, uma vez que a especificação ASTM não contempla índices que demonstrem a variação da consistência com a temperatura. Segundo seus estudos, este é um requisito muito importante para dimensionamento de pavimentos e contribui para melhorar o desempenho do CAP em serviço.

O PVN é calculado em função da viscosidade a  $135^{\circ}\text{C}$  em cSt ( $v_{135}$ ) e penetração a  $25^{\circ}\text{C}$ , que constam da especifica-

ção ASTM, conforme a equação II.25. O PVN apresenta vantagem, segundo McLeod, em relação ao IST para petróleos parafínicos, que, em geral, acarretam erros na determinação do ponto de amolecimento, causando erros no IST.

$$PVN = -1,5 \frac{(\log (4,258 - 0,79674 \log pen) - \log v_{135})}{\log (4,258 - 0,79674 \log pen) - \log (3,4689 - 0,61099 \log pen)} \quad (II.25)$$

onde:

PVN de 0,0 a -0,5 - baixa suscetibilidade térmica;

PVN de -0,5 a -1,0 - suscetibilidade média;

PVN de -1,0 a -1,5 - alta suscetibilidade térmica.

#### II.6.7.3 - Suscetibilidade Térmica de ISTA (1984)

A relação viscosidade versus temperatura, descrita no item II.6.6, permite o cálculo do índice "a", coeficiente angular da reta que expressa a variação da viscosidade com a temperatura, restringindo-se à região de aplicação (acima de 60 °C):

$$\log \eta = \frac{a}{T^4} + b, \quad (II.26)$$

onde **b** é a interseção com o eixo.

#### II.6.7.4 - PVN 60

É uma adaptação do PVN de McLeod, desenvolvida por DIMPFL e GOODRICH (1986), em que a viscosidade empregada é absoluta e a 60 °C (VABS), ao invés de a 135 °C, pois reflete problemas de desempenho na faixa de serviço (25 °C a 60 °C). Valores inferiores a -1,3 significam CAP de alta suscetibilidade à temperatura.

$$PVN\ 60 = \frac{(6,489 - 1,590 \log pen - \log VABS)}{(1,050 - 0,2234 \log pen)} - 1,5 \quad (II.27)$$



#### II.6.7.5 - VTS

PUZINAUSKAS (1980) denominou VTS ao coeficiente angular da reta obtida quando se plota  $\log \log$  viscosidade em cP versus  $\log$  temperatura (graus Kelvin), descrita anteriormente no ASTM D 2493, calculado conforme a equação II.28.

$$VTS = \frac{\log \log v_1 - \log \log v_2}{\log T_1 - \log T_2} \quad (II.28)$$

Na maioria das vezes, empregam-se as temperaturas de 60 °C e 135 °C por constarem da especificação ASTM. Altos valores de VTS significam variação pronunciada da viscosidade com a temperatura.

#### II.6.7.6 - IP-LCPC (Desenvolvido por VANISCOTE e BRULÉ (1987))

O LABORATÓRIO CENTRAL DE PONTS ET CHAUSSÉES (LCPC) aprimorou o índice desenvolvido por Pfeiffer e van Doormaal, onde o cálculo de A é efetuado a partir de cinco valores de penetração, a cinco diferentes temperaturas, por regressão linear. Com o valor de A, calcula-se o IP ou IST da mesma maneira descrita na equação II.20.

#### II.6.7.7 - Intervalo de Plasticidade Utilizado por BRULÉ e VANISCOTE (1987)

Na região de temperatura de serviço, a suscetibilidade térmica pode ser expressa pela diferença entre o ponto de ruptura Fraass e o ponto de amolecimento. Quanto maior este valor, denominado de intervalo de plasticidade, menor a variação da consistência com a temperatura. O gráfico BTDC representa a variação da temperatura de penetração 1,5 (Fraass) e 800 (ponto de amolecimento).

#### II.6.8 - EQUIVALÊNCIA ENTRE TEMPERATURA E FREQUÊNCIA

O CAP é, na maior parte das vezes, viscoelástico. Sob condições de carregamento rápido e baixa temperatura, apresenta

comportamento elástico. Sob condições de carregamento lento e alta temperatura, comportamento viscoso. Sob condições intermediárias, comportamento viscoelástico.

Existem várias maneiras de se medirem módulos com uma grande diversidade de equipamentos. A reologia de CAP não se desenvolveu, segundo SCHWEYER (1974), mais por falta de quem a estude do que por falta de equipamento.

O módulo de rigidez (stiffness) é da mesma magnitude que o módulo de deformação longitudinal, e é assim chamado pois, quanto maior, mais rígido o material.

$$S = E = \sigma / \gamma \quad (\text{II.29})$$

Para líquidos incompressíveis, como visto anteriormente (equação II.11), o módulo de rigidez é igual a três vezes o de cisalhamento (G):

$$S = E = 3 G$$

O módulo de rigidez (S) é constante com o tempo para materiais elásticos, tendo representação gráfica de uma reta paralela ao eixo do tempo em coordenadas logarítmicas.

O módulo cisalhante (G) varia linearmente com o tempo para materiais puramente viscosos. Assim sendo, para CAP considerados incompressíveis, o módulo de rigidez também varia linearmente com o tempo, expresso por uma reta de coeficiente angular -1, em coordenadas log-log, conforme a equação (II.30), representado na figura II.27.

$$G = \frac{\tau}{\gamma} \text{ e } \eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad \therefore G = \frac{\eta}{t} \quad \therefore S = \frac{3\eta}{t}$$

$$\log S = \log 3 \eta - \log t \quad (\text{II.30})$$

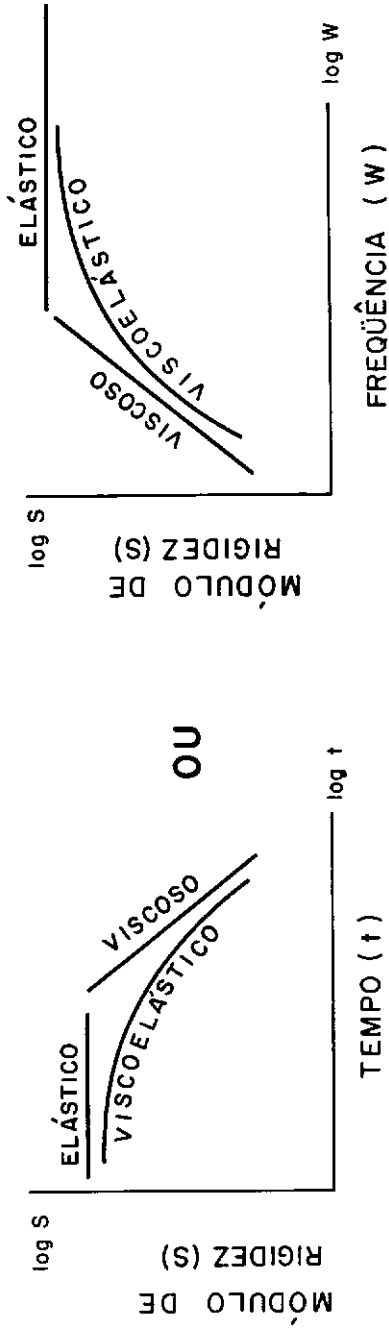


FIG. II.17 - RELAÇÃO ENTRE MÓDULO DE RIGIDEZ E O TEMPO OU FREQUÊNCIA

O comportamento viscoelástico é representado por uma curva na figura II.17, que se aproxima da reta elástica a tempos pequenos (alta freqüência) e da reta viscosa a tempos longos (baixa freqüência).

VAN DER POEL (1954) verificou que o módulo de rigidez depende do tempo de carregamento, índice de suscetibilidade térmica (IST), temperatura e consistência do CAP e criou um ábaco para sua estimativa.

DUTHIE (1972) realizou ensaios mecanodinâmicos de determinação de módulos de rigidez e verificou ser possível a construção de "curva mestra", a partir de dados determinados à temperatura de referência ( $T_s$ ). Tendo em vista a equivalência da temperatura e freqüência, outra curva à temperatura  $T$  pode ser construída, paralela e distante de  $\log a_T$  (fator de mudança) de curva  $T_s$ . A distância  $\log a_T$  é observada na figura II.18 e obtida através da equação WLF (II.17).

$$\log a_T = \frac{\log \eta_T}{\log \eta_{T_s}} = \frac{-C_1 (T - T_s)}{C_2 (T - T_s)}$$

## II.6.9 - EQUIPAMENTOS PARA DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS REOLÓGICOS EM CAP

### II.6.9.1 - Seleção do Viscosímetro

O estudo da reologia de CAP também pode ser feito através de determinações de viscosidade, sendo a escolha do viscosímetro a ser utilizado função da faixa de viscosidade, precisão da medida, temperatura, quantidade de amostra, tensão e taxa cisalhante.

A publicação da RILEM (1974) revelou que a faixa de viscosidade dos CAP em função da temperatura é da seguinte ordem:

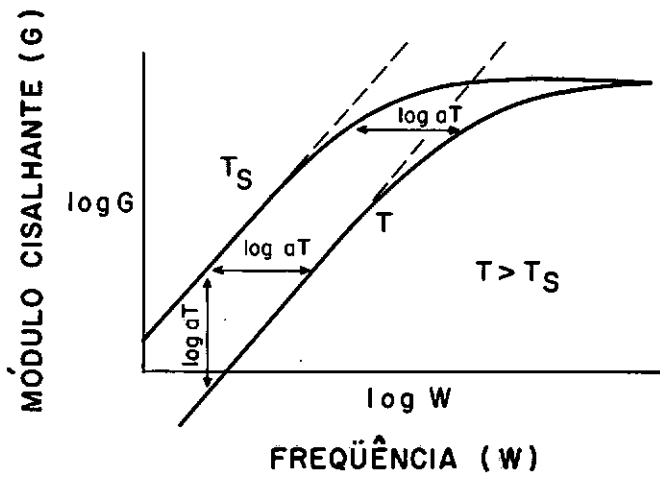


FIG. II.18 - OBTENÇÃO DA CURVA MESTRA PELA EQUIVALÊNCIA TEMPERATURA FREQUÊNCIA

| Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) | (poise)         |
|------------------------------------|-----------------|
| 150                                | 1 a 5           |
| 90                                 | 30 a 350        |
| 60                                 | 450 a 12 000    |
| 25                                 | $10^5$ a $10^9$ |

#### II.6.9.2 - Viscosímetros Capilares

São os viscosímetros utilizados nos métodos ASTM D 2170 e D 2171, de escoamento retilíneo, cujos tipos mais empregados para CAP são os seguintes:

|                   |   |                                |
|-------------------|---|--------------------------------|
| Cannon Fenske     | } | viscosidade cinemática         |
| Zeitfuchs         |   |                                |
| Cannon-Maning     | } | viscosidade dinâmica (a vácuo) |
| Asphalt Institute |   |                                |

Existem duas maneiras de se determinar a viscosidade:

. direta — pela utilização da fórmula de Poiseuille, equação (II.31), onde o escoamento é laminar e do tipo Poiseuille.

$$\eta = \frac{\pi h \rho g r_2^4 t}{8 V L_2}, \quad (\text{II.31})$$

onde:

$L_2$  = comprimento do capilar;

$r_2$  = raio do capilar;

$V$  = volume do líquido;

$h$  = desnível;

$t$  = tempo de escoamento;

$\rho$  = densidade;

$g$  = aceleração da gravidade.

. relativa — necessita de calibração prévia com fluido padrão.

Este método se restringe a líquidos incompressíveis, escoamento não turbulento e comportamento newtoniano.

#### II.6.9.3 - Viscosímetros Rotativos

O escoamento é do tipo Couette, apresentando perfil de velocidade e é aplicável a fluidos não-newtonianos.

As publicações da RILEM (1974 e 1986) descrevem os vários tipos de viscosímetros rotativos, cilindros coaxiais, cone duplo, cone-placa (ASTM D 3205/86) e disco.

#### II.6.9.4 - Viscosímetros de Placas Paralelas

O escoamento é do tipo Couette e também se aplica a fluidos não-newtonianos. Foi desenvolvido pela SHELL e faz parte do ASTM D 3570/77.

#### II.6.9.5 - Testes Mecanodinâmicos

A nível quantitativo, os ensaios que fornecem informação quanto ao tempo de materiais viscoelásticos são os seguintes:

- relaxação de tensões
  - fluência (creep)
- } apresentam a desvantagem de  
} não separar a parte viscosa da elástica
- mecanodinâmicos — separam a parte viscosa da elástica.

Nos ensaios mecanodinâmicos, o material é submetido a perturbações oscilatórias, normalmente deformações senoidais. Segundo PEREIRA (1989), as perturbações oscilatórias provocam, no material viscoelástico, defasagem entre 0 e 90° nas relações entre tensão e deformação.

Existem vários reômetros comerciais, bem como analisadores termomecanodinâmicos, para determinação dos módulos a diversas temperaturas e frequências.

#### II.6.9.6 - Analizador Termomecanodinâmico

Neste equipamento, o material é submetido a deformações senoidais, expressas pela equação (II.32).

No sólido de Hooke, perturbações oscilatórias provocam relações tensão versus deformação em fase, representadas na figura II.19, enquanto que, no líquido de Newton, as perturbações oscilatórias provocam relações tensão versus deformação defasadas em  $90^\circ$ .

$$\gamma = \gamma_1 \sin (wt), \quad (II.32)$$

onde:  $w = 2\pi f$  (frequência angular) (II.33)  
 $\gamma_1 =$  valor máximo de deformação

Quando o material é puramente elástico, a defasagem de  $\zeta$  com  $\gamma$  é de  $0^\circ$ ; quando puramente viscoso, a defasagem de  $\zeta$  com  $\dot{\gamma}$  é de  $90^\circ$ . Como  $G = \zeta/\gamma$ , a tensão puramente elástica é expressa pela equação (II.34).

$$\zeta = G \gamma_1 \sin (wt) = \zeta_1 \sin (wt) \quad (II.34)$$

Como  $\zeta = \eta \dot{\gamma}$ , conforme a equação (II.14), e  $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$ , a taxa puramente viscosa é expressa pela equação (II.35) e a tensão correspondente, pela equação (II.36).

$$\dot{\gamma} = \frac{d(\gamma_1 \sin (wt))}{dt} = w \gamma_1 \cos (wt) \quad (II.35)$$

$$\zeta = \eta w \gamma_1 \cos (wt) \quad (II.36)$$

O material viscoelástico apresenta defasagem entre  $0$  e  $90^\circ$ .

O DMTA — DYNAMIC MECHANICAL THERMAL ANALYSER — é um equipamento capaz de aplicar a deformação senoidal imposta e medir a tensão correspondente com uma variação de temperatura programada. Ele é munido de um software que calcula, a partir de relações tensão versus deformações, o módulo de perda, o módulo de armazenamento, o módulo total e a tangente  $\delta$ .



A tensão é determinada pelo torque transmitido pela amostra, em resposta à deformação imposta. O ângulo de fase é medido pela forma de onda senoidal da deformação e torque. A tensão medida é expressa pela equação (II.37):

$$\zeta = \zeta_1 \sin (wt + \delta), \quad (\text{II.37})$$

onde  $\delta$  é o ângulo de defasagem.

Outra maneira de expressar a tensão medida é:

$$\zeta = \underbrace{\zeta_1 \sin wt \cos \delta}_{\text{parte elástica}} + \underbrace{\zeta_1 \cos wt \sin \delta}_{\text{parte viscosa}} \quad (\text{II.38})$$

Os módulos obtidos da relação tensão e deformação são os representados nas equações (II.39) e (II.40):

$$G' = \frac{\zeta_1}{\gamma_1} \cos \delta = \underbrace{\text{módulo de armazenamento (energia estocada)}}_{\text{parte real do módulo total ou complexo}} \quad (\text{II.39})$$

$$G'' = \frac{\zeta_1}{\gamma_1} \sin \delta = \underbrace{\text{módulo de perda (perda de energia)}}_{\substack{\text{parte imaginária do módulo total} \\ \text{ou complexo}}} \quad (\text{II.40})$$

A tangente do ângulo de defasagem é expressa pela equação (II.41):

$$\frac{G''}{G'} = \tan \delta \quad (\text{II.41})$$

O módulo total, representado na figura II.20, é expresso pelas equações (II.42) e (II.43):

$$G^* = G' + iG'' \quad (\text{II.42})$$

$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (\text{II.43})$$

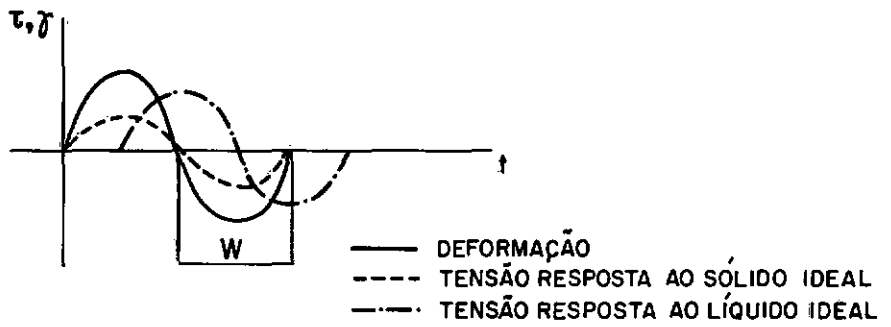


FIG. II 19 — REPRESENTAÇÃO DE APLICAÇÃO DE DEFORMAÇÃO SENOIDAL E TENSÕES ELÁSTICA E VISCOSA RESULTANTES

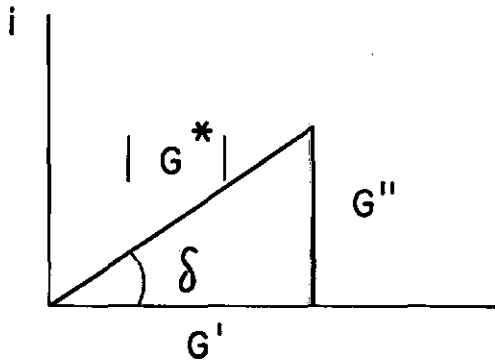


FIG. II- 20 — MÓDULO COMPLEXO

GOODRICH (1988) realizou experimentos aplicados a discos de CAP após ensaio do efeito do calor e ar (ensaio que simula as condições de usinagem — mistura CAP + agregado) através de deformação senoidal imposta, cuja amplitude e frequência são variáveis de entrada: frequência da ordem de 0,0159 a 1,59 Hz e amplitude baixa para manter a região de viscoelasticidade linear.

## CAPÍTULO III

### FUNDAMENTOS TEÓRICOS

#### III.1 - HISTÓRICO

Para garantir que a seleção de petróleos e processos para formulação de CAP está adequada aos requisitos rodoviários, faz-se necessário o conhecimento das propriedades que influenciam o comportamento do CAP em serviço. Segundo a literatura, a propriedade que melhor representa o desempenho é a reologia da mistura betuminosa ou a do CAP.

Em termos de reologia de CAP, muitos estudos experimentais foram realizados, visando correlações entre reologia e constituição química dos CAP, reologia de misturas betuminosas e comportamento em serviço em pistas experimentais.

MARVILLET (1975) realizou testes de fadiga e resistência à compressão em misturas betuminosas, em conjunto com determinação de curvas reológicas (tensão/taxa de cisalhamento), com viscosímetro cone-placa de CAP. O comportamento dos CAP a várias temperaturas e várias taxas de cisalhamento foi relacionado à constituição química. Um dos parâmetros reológicos empregados nas correlações foi o grau de escoamento complexo "c", visto no item II.6.4.1.

ANDERSON et alii (1976) verificaram que problemas de trincas transversais, muito comuns nas rodovias de Utah, eram dependentes do tipo de petróleo utilizado na manufatura do CAP. Foi visto ainda que o desempenho do CAP como ligante se relacionava à composição química, à viscosidade cone-placa a 25 °C, à suscetibilidade térmica (VTS), à ductilidade e ao grau de envelhecimento expresso através da variação de viscosidade a 60 °C.

DUKATZ (1984) estudou as relações entre reologia e constituição química dos CAP. No estudo reológico, foram determinados penetração, viscosidade cinemática, viscosidade co-

ne-placa a 4 e 25 °C e propriedades mecanodinâmicas de -40 a 60 °C, utilizando o reômetro — Rheometrics. Quanto à constituição química, foram utilizados GPC, tempo de sedimentação de asfaltenos e fracionamento Rostler. Foi verificada correlação entre viscosidade cone-placa e temperatura de transição vítrea, observada através do teste mecanodinâmico.

ROQUE et alii (1985) verificaram que o desempenho de misturas betuminosas é essencialmente dependente da reologia do cimento asfáltico. Foram efetuados ensaios de fluência (creep) e módulo de resiliência nas misturas betuminosas. A reologia do CAP foi avaliada pelo reômetro de tensão constante Schwyer. Foi obtida correlação entre o módulo de resiliência e a viscosidade à potência constante de 100 W/m³.

VERSTRAETEN (1976) observou correlação entre vida de fadiga de misturas betuminosas e propriedades de CAP, como o teor de asfaltenos e o índice de suscetibilidade da penetração ao tempo (B).

VEVERKA e FRANCKEN (1975) propuseram, como alternativa aos parâmetros reológicos convencionais do CAP (penetração, ponto de amolecimento, ponto de ruptura Fraass) e os fundamentais (viscosidade), a variação do módulo dinâmico de cisalhamento (curva-mestra).

IOSCO (1989) estudou a relação de composição química e comportamento reológico de CAP. Como parâmetros reológicos, utilizou o grau de escoamento complexo "c" e a viscosidade cone-placa a 0,05 s<sup>-1</sup>, verificando o efeito do envelhecimento através da estufa RTFOT, conforme ASTM D 2872.

WELBORN (1986) descreveu trabalhos realizados desde 1903 com intuito de avaliar a durabilidade de CAP. São descritos testes em campo e em laboratório, cujos métodos de avaliação com o decorrer do tempo são penetração, dutilidade e viscosidade a 25 °C. Os testes de durabilidade em laboratório foram efetuados em estufa, em diferentes tempos, temperatura e espessura de filme.

TONS e CHRITZ (1975) propuseram a classificação dos CAP por viscosidade a 25 °C no viscosímetro cone-placa à taxa de cisalhamento de  $0,02 \text{ s}^{-1}$ , ao invés da viscosidade a 60 °C, de modo a se ter maior controle da consistência dos CAP na temperatura de serviço.

A influência da constituição química sobre as propriedades reológicas foi estudada por SIMPSON et alii (1961) e FISCHER e SCHRAM (1959). Para YEN (1973), as diferenças de comportamento coloidal são devidas às transições sol-gel, que podem ser controladas pela aromaticidade do meio.

GOODRICH (1988) realizou determinações físico-químicas, incluindo a penetração a 4 °C, 60 s e 200 g, e testes mecanodinâmicos em amostras após efeito do calor e do ar, conforme ASTM D 2872, e obteve boas correlações com fluência (creep) e fadiga de misturas betuminosas.

ISHAI et alii (1988) efetuaram estudos com CAP provenientes de desasfaltação a propano e verificaram o efeito de envelhecimento, através do ASTM D 2872 por meio da constituição química (SARA e GPC), e a reologia (módulo complexo).

GOODRICH e DECKER (1989) estudaram o efeito da composição química, propriedades físicas e rotas de produção em quatro parâmetros de desempenho: fissuração térmica, trinca por fadiga, deformação permanente e desagregação. Foi verificado que as propriedades físicas são as que melhor se correlacionam, especialmente a suscetibilidade térmica, penetração a 4 °C, 200 g, 60 s, viscosidade a 60 °C e ainda módulo de armazenamento e tangente de ângulo de fase, estimados através de testes mecanodinâmicos.

HUET (1989) avaliou a presença de grupamento funcional por infravermelho de CAP extraídos a diferentes profundidades de pavimentos belgas e verificou que o mecanismo de envelhecimento passa por aumento de concentração do grupo carbonila, tendência à aromatização, bem como aumento de concentração dos grupamentos hidroxila e sulfóxido.

JOLIVET et alii (1989) verificaram a influência do ponto de amolecimento e viscosidade dinâmica a 60 °C do CAP, na formação de trilhas de roda de misturas betuminosas.

RAMOND et alii (1989) verificaram a variação da composição química e reologia dos CAP com o envelhecimento, através da estufa, conforme ASTM D 2872 e com o envelhecimento in situ de CAP recuperado de misturas betuminosas (CAP após usinagem). Foram empregadas as técnicas analíticas SARA, GPC, penetração, ponto de amolecimento e módulo complexo.

WOODSIDE e McCOOL (1989) simularam o envelhecimento de CAP através de uma aparelhagem SEGAS a 45 °C. O envelhecimento foi avaliado por determinações de viscosidade a 25 °C a taxas cisalhantes de 0,05 s<sup>-1</sup>.

SMITH et alii (1990) obtiveram correlação de viscosidade a 45 °C de CAP, extraídos da superfície (3 mm de profundidade) de misturas betuminosas, envelhecidas sob forma de bloco, com o tempo de envelhecimento e o teor de vazios da mistura.

VAN GOOSWILLINGEN et alii (1989) propuseram uma série de ensaios complementares para CAP, ligados ao desempenho, denominados QUALAGON, em termos de reologia, coesão, adesão e durabilidade. A durabilidade é vista como envelhecimento por oxidação, evaporação, exudação e por fadiga. São propostas várias maneiras de prever o envelhecimento, entre elas, o método ASTM D 2872 e testes de estocagem de mistura betuminosa e de envelhecimento em campo.

CORBETT e SCHWEYER (1981) efetuaram estudos da variação da viscosidade a 25 °C (reômetro Schwyer) e a composição SARA com o envelhecimento e verificaram que o aumento da consistência está ligado a modificações na composição. Foram efetuadas determinações reológicas nas frações, verificando-se que os saturados e aromáticos apresentam um efeito plastificante nas resinas e asfaltenos).

GARRICK e WOOD (1988) observaram que os parâmetros retirados da distribuição de tamanho molecular (GPC) de CAP se correlacionam com a viscosidade e o envelhecimento e, ainda, com a resistência à tração e módulo de resiliência de misturas betuminosas.

JENNINGS e PRIBANIC (1989) verificaram que o parâmetro de alto tamanho molecular (ATM) estimado através de GPC, é o que melhor se correlaciona com envelhecimento, aumentando de 2 a 5% no seu teor, após usinagem, e continuando a aumentar com envelhecimento em serviço. Esta região de distribuição de tamanho é a que representa aglomerados, formados por associações polares, devido às forças de Van der Waals.

BARTH (1962) cita a correlação do parâmetro relação carbono/hidrogênio dos CAP, com propriedades reológicas.

THENOUX (1987) correlacionou composição química de CAP com propriedades reológicas e envelhecimento, comparando métodos de ensaio acelerados e procedimentos de extração e recuperação de CAP retirados de rodovias.

### III.2 - DESENVOLVIMENTO DA PESQUISA

#### III.2.1 - CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Objetivando o conhecimento de reologia dos CAP, de forma a se ter um parâmetro característico mais representativo do seu desempenho como ligante, em misturas asfálticas, foi realizado o presente estudo que envolve suas relações com a constituição química, propriedades físico-químicas e ainda as propriedades mecânicas das misturas betuminosas correspondentes. De forma a verificar o efeito do envelhecimento, as amostras de CAP de Refinarias são comparadas às extraídas de misturas betuminosas, após usinagem e intemperização artificial, ambas em laboratório. As diferenças entre laboratório e campo são observadas pela comparação dos resultados reológicos, químicos e mecânicos das amostras citadas, com as retiradas de revestimentos asfálticos, em diferentes profundidades, na BR-101 e BR-040.



Os parâmetros reológicos, determinados além dos convencionais da especificação CNP 21/86, foram a penetração a 4 °C, 60 s, 200 g, suscetibilidade à penetração (Rpen), ponto de ruptura Fraass, entre outros, e principalmente os parâmetros estimados através do viscosímetro cone-placa e do analisador termomecanodinâmico, a serem descritos posteriormente.

De forma a explicar a reologia dos CAP, foi efetuada sua caracterização química em termos de SARA, GPC, teor de enxofre, nitrogênio, metais, relação carbono/hidrogênio e análise funcional por infravermelho.

Os ensaios mecânicos em misturas betuminosas utilizados foram a fadiga à tensão controlada e o módulo de resiliência.

### III.2.2 - APLICAÇÃO DO VISCOSÍMETRO CONE-PLACA

O viscosímetro cone-placa foi selecionado, tendo em vista sua utilização em inúmeros trabalhos, acima citados, e sua simplicidade de execução. A temperatura de ensaio foi de 25 °C, por ser temperatura de serviço, correspondendo a um comportamento não-newtoniano do CAP e bastante empregada em estudos reológicos anteriores. A escolha da faixa de taxa cisalhante de 0,01 a 0,05 s<sup>-1</sup> também se baseou na literatura.

Será testada a hipótese de que os CAP seguem a lei da potência, pelo método de regressão do software STATGRAPHICS. Caso a correlação obtida seja satisfatória, serão estimados pela regressão:

a) o grau de escoamento complexo "c", de modo a verificar como varia a pseudoplasticidade das amostras;

b) a viscosidade aparente, à taxa cisalhante de 0,05 s<sup>-1</sup>.

### III.2.3 - APLICAÇÃO DO ANALISADOR TERMOMEKANODINÂMICO

Este ensaio dinâmico foi escolhido por ter apresentado, segundo GOODRICH (1988) e DUKATZ (1984), parâmetros que

permitem a comparação de amostras de CAP, e se correlacionam com ensaios mecânicos de misturas betuminosas, como fluência (creep), fadiga e módulo de resiliência.

Além dos valores absolutos dos módulos de armazenamento, módulo de perda e tangente  $\delta$ , serão observadas as transições secundárias que ocorrem acima da transição vítrea, visto que a faixa de temperatura escolhida foi de -25 a 40 °C, superior, portanto, à temperatura de transição vítrea de CAP, conforme o item II.4.4.

## CAPÍTULO IV

### MATERIAIS E MÉTODOS

#### IV.1 - AMOSTRAS ENSAIADAS

##### IV.1.1 - CAP DE REFINARIA

Foram ensaiadas seis amostras de CAP, oriundas de diferentes petróleos e processos de refino, conforme descrição abaixo. Estas amostras foram submetidas a ensaios físico-químicos e de constituição química, descritos no item IV.2. A reologia foi avaliada, além dos ensaios empíricos e de viscosidade, a várias temperaturas, pelo viscosímetro cone-placa e pelo analisador termomecanodinâmico (DMTA).

#### CÓDIGO

#### ORIGEM DOS CAP

- 1 CAP 50/60, resíduo de vácuo de petróleo Bachaquero da RLAM.
- 2 CAP 50/60, resíduo de vácuo de mistura de petróleos (79,1% Kuwait, 20,9% Basrah leve) da REFAP. Houve adição de óleo clarificado.
- 3 CAP 30/45, mistura de 85,5% de resíduo de desasfaltação de petróleo Árabe leve com 14,5% de extrato aromático de bright stock da REDUC.
- 4 resíduo de desasfaltação de petróleo Árabe leve da REDUC.
- 5 CAP 55, mistura de 30% de resíduo de desasfaltação de petróleos (65% Basrah + 35% Cabiúnas) com 70% de resíduo de vácuo de petróleos (73,4% de Basrah + 22,4 Kuwait + 4,2% de Oman) da REPAR.
- 6 CAP 20, resíduo de vácuo de petróleos (68% Basrah + 11% Ubarana + 9% Hassi R'mel + 6% Cabiúnas + 4% Copan Blend + 11% Plataforma + 1% Oficina) da REPLAN.

#### IV.1.2 - CAP APÓS USINAGEM

As misturas betuminosas preparadas, conforme item IV.3, com as amostras de CAP citadas em IV.1.1, após os ensaios mecânicos, foram submetidas à extração pelo método ASTM D 1856/84 e ASTM D 2172/88 para recuperação dos CAP. A caracterização reológica destes CAP permitirá conhecer o envelhecimento propiciado pela usinagem.

Com exceção da amostra 3, todas as misturas betuminosas tiveram seus CAP recuperados e sujeitos à avaliação reológica pelo viscosímetro cone-placa. O analisador termomecanodinâmico foi empregado na avaliação das amostras 1, 2 e 4.

#### IV.1.3 - CAP APÓS INTEMPERIZAÇÃO

As misturas betuminosas preparadas, conforme o item IV.3, com as seis amostras de CAP descritas em IV.1.1, foram intemperizadas através do método desenvolvido pela SHELL segundo VAN GOOSWILLINGEN et alii (1989), de modo a simular o envelhecimento dos CAP sob condições de serviço, por longos períodos. A intemperização constou de permanência dos corpos de prova por 16 horas em estufa a 160 °C.

As misturas betuminosas intemperizadas foram sujeitas à extração, conforme método ASTM D 1856/84 e ASTM D 2172/88, para recuperação dos CAP.

Os CAP recuperados foram avaliados reologicamente pelo viscosímetro cone-placa e, ainda, submetidos a ensaios físico-químicos e de caracterização química, a serem descritos no item IV.2.

#### IV.1.4 - CAP EXTRAÍDOS DE PISTA

Foram coletadas amostras de corpos de prova cilíndricos do revestimento asfáltico da BR-101 Niterói-Manilha (estaca 162 + 10 m a 181 + 10 m), pista direita, sentido Niterói-Manilha, na região de trilha de roda, bem como da BR-040 Areal-Mou-

ra Brasil (estaca 16 - 19), pista direita, sentido Moura Brasil-Areal, região de trilha de roda. A coleta dos corpos de prova foi efetuada por sonda rotativa.

Os corpos de prova variaram de altura na faixa de 6 a 10 cm. Alguns deles eram compostos de capa e binder, devido à diferença de granulometria do agregado. Nos dois casos, o tipo de CAP utilizado foi o 50/60 da REDUC.

Os corpos de prova foram cortados em sua parte superficial, correspondente a 15 mm de profundidade, e, na parte inferior, a 45 mm, de modo a simular, conforme observado por HUET (1989), a parte intemperizada (superficial) e a usinada (inferior), que praticamente não sofre efeito do ar e da chuva (envelhecimento/oxidação).

A BR-101 foi pavimentada em 1984 e apresenta algumas trincas na trilha de roda na faixa de tráfego de carga, enquanto que a BR-040 foi pavimentada em 1978, carecendo de recapeamento devido ao grande número de trincas e panelas nas duas faixas de tráfego.

As partes superficial e inferior, tanto da BR-101 quanto da BR-040, foram submetidas à extração de CAP ASTM D 2172/88 e destilação ASTM D 1856/84, para recuperação dos CAP.

Os CAP extraídos foram submetidos a ensaios descritos em IV.2.3.

## IV.2 - CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

### IV.2.1 - CAP DE REFINARIA

A caracterização química das amostras de CAP envolvem as seguintes técnicas analíticas:

- espectrofotometria ao infravermelho, conforme HUET (1989);

- fracionamento químico Rostler Sternberg, conforme DUKATZ (1984);

- relação carbono/hidrogênio (análise elementar);

- teor de enxofre (determinado por combustão, detecção infravermelho - LECO);

- teor de nitrogênio (determinado por quimioluminescência - ANTEK);

- teor de metais (ferro, níquel e vanádio, por absorção atômica);

- distribuição do tamanho molecular por cromatografia por permeação em gel (GPC - método JENNINGS (1980));

- fracionamento químico SARA (ASTM D 4124/86);

- compatibilidade entre constituintes (AST), segundo PLANCHER et alii (1979);

- estimativa dos parâmetros de durabilidade de Gotolski e Rostler, conforme GOODRICH et alii (1986);

- estimativa do índice de instabilidade coloidal (IC), conforme o item II.4;

- densidade 25/25 °C - ASTM D 3142/84;

A caracterização físico-química constou dos seguintes ensaios:

- ensaio de especificação CNP 21/86;

- penetração a 4 °C, 200 g, 60 s (ASTM D 5/86);

- penetração a 15 °C, 100 g, 5 s (ASTM D 5/86);

- penetração a 25 °C, 100 g, 25 s (ASTM D 5/86);

- ponto de ruptura Fraass (IP 80/87);

- estimativa da suscetibilidade térmica, através de PVN 60, PVN, VTS e intervalo de plasticidade;

- estimativa da suscetibilidade à penetração, Rpen (capítulo II);

- estimativa da relação viscosidade a 60 °C, depois e antes do efeito do calor e ar;

- tipo de CAP segundo HEUKELOM (1969).

#### IV.2.2 - CAP APÓS INTEMPERIZAÇÃO

A caracterização química das amostras de CAP intemperizadas constou das seguintes técnicas analíticas:

- espectrofotometria ao infravermelho, conforme HUET (1989);

- distribuição do tamanho molecular por cromatografia, por permeação em gel (GPC), conforme JENNINGS (1980).

A caracterização físico-química constou apenas dos ensaios de ponto de ruptura Fraass e ponto de amolecimento.

#### IV.2.3 - CAP EXTRAÍDOS DE PISTA

A caracterização química de amostras de CAP extraídas de pista constou das seguintes técnicas analíticas:

- espectrofotometria ao infravermelho, conforme HUET (1989);

- distribuição do tamanho molecular por cromatografia, por permeação em gel (GPC), conforme JENNINGS (1980).

A caracterização físico-química constou apenas dos ensaios de ponto de ruptura Fraass e ponto de amolecimento.

### IV.3 - ENSAIOS MECÂNICOS

A preparação das misturas betuminosas e a realização de ensaios mecânicos foram efetuadas no Laboratório de Misturas Asfálticas da COPPE/UFRJ (Engenharia Civil).

#### IV.3.1 - PREPARAÇÃO DAS MISTURAS BETUMINOSAS EM LABORATÓRIO

Os ensaios mecânicos foram efetuados nas misturas das amostras de CAP com agregado proveniente de biotita gnaiss da Pedreira de São Pedro, localizada em Nova Iguaçu, no Estado Rio de Janeiro. O filler empregado na mistura betuminosa foi o cimento Portland, cuja granulometria de 98% passante na peneira 200.

A faixa granulométrica do agregado se enquadrou na faixa B, conforme BIRMAN (1976), de uso corrente em revestimentos asfálticos. Na preparação das misturas betuminosas, com qualquer um dos CAP, não foi efetuada a adição de melhorador de adesividade asfalto/agregado.

De modo geral, as misturas betuminosas apresentaram uma composição com teor de 5,6 a 6,1% de CAP e 3,7 a 3,97% de vazios, mantendo uma relação de betume/vazios de 77,3 a 78,7%.

#### IV.3.2 - ENSAIOS REALIZADOS EM MISTURAS PREPARADAS COM CAP DE REFINARIAS

As misturas preparadas com cada um dos seis CAP foram moldadas em corpos de prova cilíndricos no compactador Marshall e ensaiadas quanto às propriedades mecânicas a seguir.

- Estabilidade e fluência a 60 °C (ensaio Marshall). Faz parte da especificação de misturas betuminosas do DNER. Ensaio de compressão com contenção parcial (ASTM D 1559).

- Resistência à tração a 25 °C por compressão diametral, para se conhecer o nível de tensões a serem aplicadas no ensaio de fadiga.



- Módulo de resiliência a 25 °C, por compressão diametral (módulo elástico reversível), que traduz a relação tensão/deformação, conforme método ASTM D 4123.

- Ensaio de fadiga a 25 °C, por compressão diametral de cargas repetidas, a tensão controlada, simulando grandes espessuras de revestimento asfáltico (por exemplo, de 15 cm). Este ensaio apresenta uma frequência de aplicação de carga de 1 Hz por convenção e duração de aplicação de 0,14 segundos. O nível de tensões aplicadas aos corpos de prova são de 10, 15, 20, 30 e 40% da tensão de ruptura à tração estática.

#### IV.3.3 - ENSAIOS REALIZADOS EM CORPOS DE PROVA EXTRAÍDOS DE PISTA

Os corpos de prova coletados na BR-101 e BR-040, conforme o item IV.1.4, foram submetidos ao ensaio de módulo de resiliência a 25 °C, por compressão diametral.

### IV.4 - DESCRIÇÃO DO VISCOSÍMETRO CONE-PLACA

#### IV.4.1 - SELEÇÃO DO MÉTODO

O único viscosímetro rotacional, atualmente produzido e comercialmente disponível, especificamente para CAP, é o viscosímetro cone-placa, descrito no método ASTM D 3205/86. Adequado a medições de viscosidade da ordem de  $10^3$  a  $10^{10}$  poises, a temperaturas cujas viscosidades se situam nesta faixa. A taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) varia de  $10^{-3}$  a  $10^2$  s<sup>-1</sup> e o método serve para a determinação de propriedades de escoamentos de materiais, tendo comportamento newtoniano e não-newtoniano.

Foram medidas neste viscosímetro as propriedades reológicas dos CAP de Refinaria, CAP após usinagem, CAP após intemperização e CAP extraídos de pista.

#### IV.4.2 - SUMÁRIO DO MÉTODO ASTM D 3205

A amostra é colocada entre o cone e a placa e, então, colocada em um banho d'água, à temperatura-teste. O deslocamento dos pesos na polia aplica torque ao cone e a velocidade an-

gular é determinada. Viscosidade em poise e taxa de cisalhamento em  $s^{-1}$  são calculados a partir da velocidade angular, torque e constantes de calibração.

As constantes de calibração, para cada um dos cones 2, 4 e 8, e fios de sustentação de peso, são obtidas a partir de determinações de viscosidade com óleos padrões de Cannon. As constantes de calibração são:

$K_s$  - constante de tensão de cisalhamento;  
 $K_D$  - constante de taxa de cisalhamento;  
 $F_f$  - correção de fricção.

$$K_s = \frac{3 \text{ g R}}{2 \pi r^3} \quad (\text{IV.1})$$

$$K_D = \frac{K_s}{\eta m_1} \quad (\text{IV.2})$$

A figura IV.1 mostra a representação do viscosímetro cone-placa e a figura IV.2, o perfil de velocidade provocado pela aplicação do torque, ângulo máximo ( $\theta_2$ ) na superfície do cone e ângulo zero na superfície da placa ( $\theta_1$ ), conforme descrito no método DIN 53018/76.

Os cálculos para determinação da tensão e da taxa de cisalhamento estão a seguir descritos.

$$\zeta = K_s (L_1 - F_f) \quad (\text{IV.3})$$

$$\dot{\gamma} = K_D \frac{\theta_r}{t}, \quad (\text{IV.4})$$

onde:

$L_1$  = carga, gramas;  
 $\theta_r$  = ângulo de rotação, graus;  
 $t$  = tempo de rotação, s;  
 $r$  = raio do cone, cm;  
 $g$  = constante gravitacional, 980 dina/g;

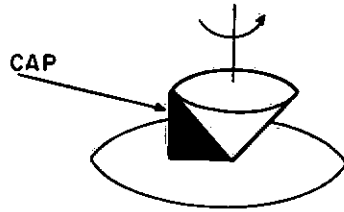


FIG. IV. 1 - REPRESENTAÇÃO DO VISCOSÍMETRO  
CONE - PLACA

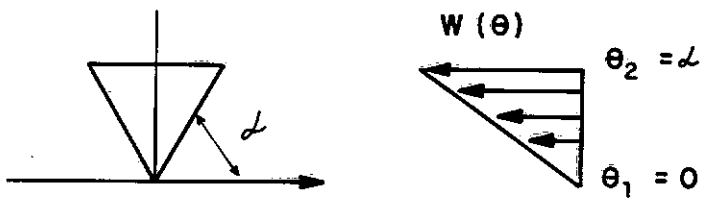


FIG. IV. 2 - PERFIL DE VELOCIDADE

$R$  = raio efetivo do tambor, cm;  
 $\eta$  = viscosidade do óleo padrão, poise;  
 $m_1$  = coeficiente de regressão ( $\theta_p/t \times L_1$ );  
 $w_1$  = velocidade angular, graus por segundo.

#### IV.4.3 - CONDIÇÕES DO ENSAIO

A seleção do tipo de cone e das cargas a serem usadas depende da amostra de CAP e da faixa de taxa de cisalhamento que se quer trabalhar.

Os cones empregados foram o "2" e o "4". Os pesos variaram de 50 a 2 000 g, de forma a obter taxas de cisalhamento da ordem de  $10^{-3}$  a  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

As temperaturas ensaiadas foram 25 e 40 °C.

Foram feitas triplicatas de cada conjunto de sete cargas crescentes para cada amostra de CAP, sendo considerada a repetibilidade de 11% da viscosidade. Foram efetuadas, também, determinações em cada uma das amostras com cargas crescentes e decrescentes para se verificar a existência de tixotropia.

Os dados de tensão e a taxa de cisalhamento foram, então, tratados estatisticamente pelo software STATGRAPHICS, com a finalidade de avaliar a regressão. Nas regressões efetuadas, levaram-se em consideração:

a) o teste de hipóteses (teste t, F e  $R^2$ ) para avaliar a qualidade da equação obtida;

b) a análise dos resíduos, para verificar se as hipóteses básicas do modelo foram respeitadas (resíduos independentes, resíduos como média zero, variância constante e resíduos com distribuição normal).

Como ilustração, a foto IV.1 apresenta viscosímetro em funcionamento, munido de peso, escala em graus, banho termostático, lente de aumento para leitura dos graus e cronômetro para marcação do tempo.

A figura IV.3 apresenta o esquema do viscosímetro co-ne-placa em detalhes.

#### IV.5 - DESCRIÇÃO DO ANALISADOR TERMOMEKANODINÂMICO (DMTA)

O analisador térmico denominado DYNAMIC MECHANICAL THERMAL ANALYSER, dos POLYMER LABORATORIES, do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), foi utilizado para medida das propriedades reológicas dos CAP de Refinaria e CAP após usinagem.

Este equipamento detecta fenômenos de transição vítrea e transições secundárias de movimento, transições estas importantes a baixas temperaturas e que afetam o desempenho, à temperatura ambiente, no tocante à resistência e à ductilidade.

Materiais moles, como CAP, são avaliados no modo "cisalhamento". Desta maneira, um disco é afixado ao suporte e a amostra é colocada, sob forma de disco, entre o suporte e o disco de metal. O arranjo do sistema utilizado foi vertical, conforme a figura IV.4.

A temperatura do ambiente é determinada por um termostato posicionado abaixo do forno e inicialmente resfriado a  $-25^{\circ}\text{C}$ , através de nitrogênio líquido, e, depois, aquecido, por resistência elétrica, à taxa da ordem de  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Quando a tensão cisalhante senoidal é aplicada a um sólido perfeitamente elástico, a deformação ocorre em fase com a tensão. Mas, se algum movimento molecular ocorrer na mesma frequência que a tensão imposta, o material responde de maneira viscoelástica e se dá atraso entre a deformação e a tensão.

Antes de iniciar as medições, deve-se calibrar o aparelho através das constantes A, B, C e D e, para cada amostra, em função de sua espessura, deve-se estimar a constante  $-\log K$ . Os experimentos foram realizados à frequência de 1 Hz à faixa de temperatura de  $-25$  a  $40^{\circ}\text{C}$  e uma deformação imposta de  $\sqrt{2} \times 2(40 \mu\text{m})$  com stud (disco) de 12 mm de diâmetro.

A figura IV.5 fornece uma vista das partes essenciais do DMTA.

A frequência de 1 Hz foi imposta para garantir a viscoelasticidade linear. Frequências inferiores também poderiam ser utilizadas, mas aumentariam o tempo de ensaio. A deformação de  $\sqrt{2} \times 2$ , correspondente a 40  $\mu\text{m}$ , equivale a 10% da espessura da amostra.

O DMTA modelo MK II tem sua unidade central acoplada a um computador, existindo um software que calcula, a partir das variáveis respostas obtidas, a variação da temperatura com o módulo de perda, módulo de armazenamento e tangente do ângulo  $\delta$  de fase.

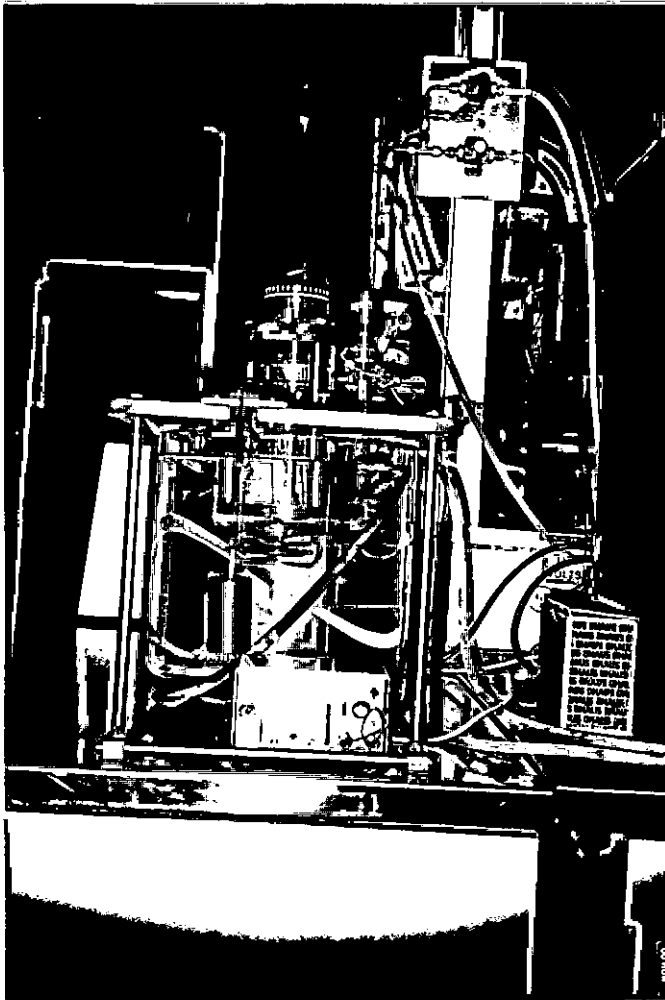


FOTO IV.1 - VISCOSIMETRO CONE-PLACA EM FUNCIONAMENTO.

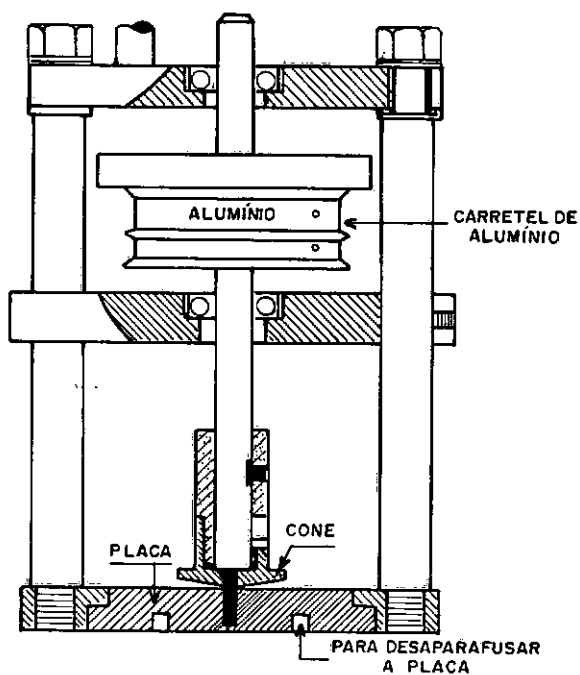


FIG. IV. 3 - VISTA FRONTAL DO VISCOSÍMETRO CONE-PLACA DA CANNON

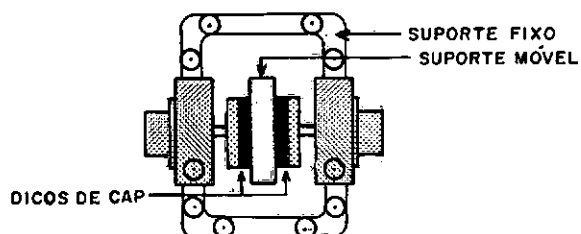


FIG. IV. 4 - SUPOORTE DE AMOSTRA DE CAP

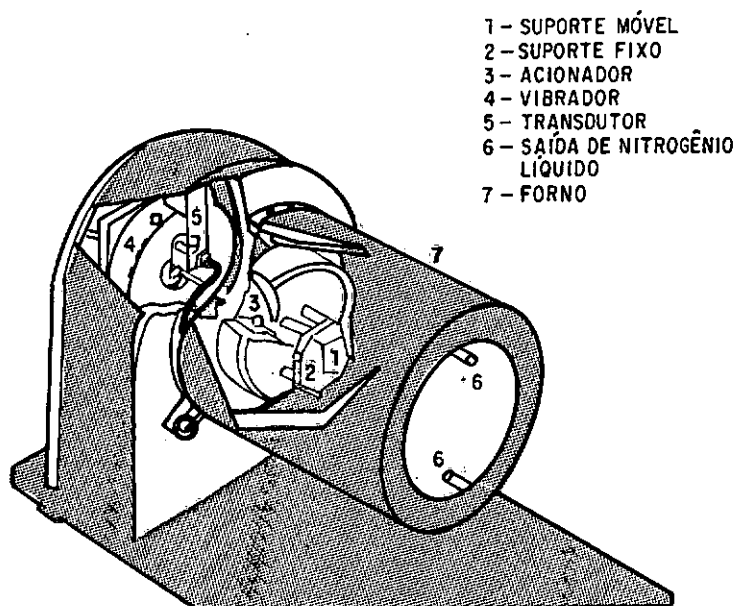


FIG. IV. 5 - PARTES ESSENCIAIS DO DMTA



## CAPÍTULO V

### RESULTADOS

#### V.1 - CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS

##### V.1.1 - CAP DE REFINARIA E SUAS MISTURAS BETUMINOSAS

Os resultados de análise das seis amostras de CAP de Refinarias estão apresentados na tabela V.1, codificadas conforme o item IV.1 (de 1 a 6). Desta tabela, constam os ensaios físico-químicos, químicos e mecânicos, descritos nos itens IV.2.1 e IV.3.2, respectivamente.

A figura V.1, realizada por MEDINA et alii (1990), apresenta a variação da vida de fadiga (número de repetições de aplicação de carga que causam ruptura) com a diferença de tensões no centro da amostra, ou seja, a tensão normal horizontal (plano vertical) menos a tensão normal vertical (plano horizontal).

##### V.1.2 - CAP APÓS INTEMPERIZAÇÃO

A tabela V.1 também apresenta os resultados de ensaios físico-químicos e químicos de CAP, descritos em IV.2.2. Os ensaios realizados, a seguir descritos, estão codificados com o índice 3 (indicação de intemperização) para as amostras de 1 a 6:

- teor de alto tamanho molecular por GPCATM3;
- teor médio de alto tamanho molecular por GPCMTM3;
- teor baixo de alto tamanho molecular por GPCBTM3;
- ponto de ruptura Fraass - FRAASS3;
- ponto de amolecimento - AMOLECI3.

Os espectros de absorvância ao infravermelho de amostras intemperizadas e as de Refinaria estão apresentados na figura V.2. Foi representada apenas uma das seis amostras, antes

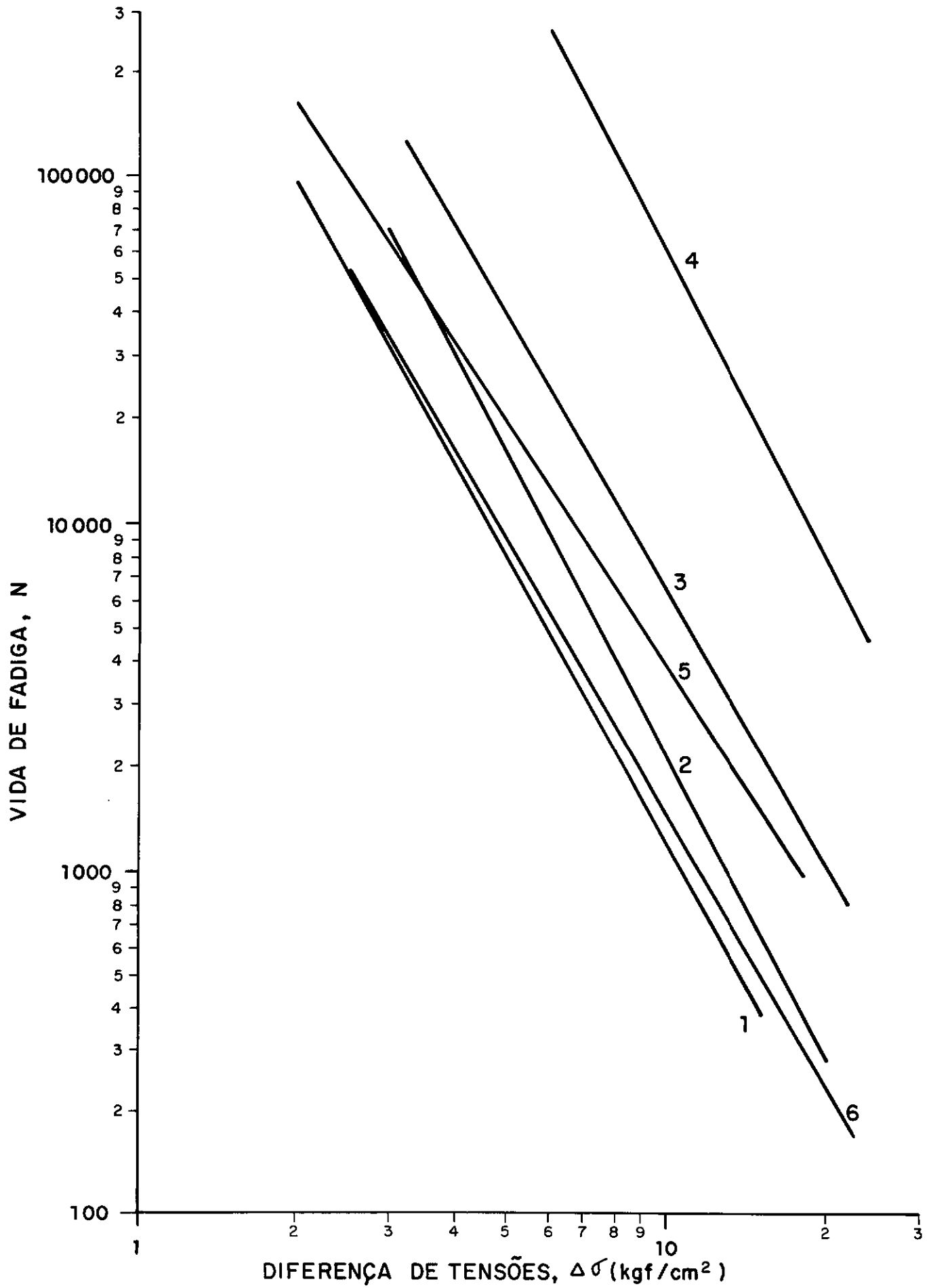


FIG. V 1 - VIDA DE FADIGA ( $N$ ) X DIFERENÇA DE TENSÕES ( $\Delta\sigma$ )

TABELA V.1

RESULTADOS DOS ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS, QUÍMICOS E MECÂNICOS  
DE AMOSTRAS DE CAP DE REFINARIA, CAP INTEMPERIZADO E CAP  
EXTRAÍDO DE PISTA

## CODIFICAÇÃO DE VARIÁVEIS

---

|            |   |
|------------|---|
| pen15      | PENETRAÇÃO 15 C, 100g, 5s, dmm                    |
| pen25      | PENETRAÇÃO 25 C, 100g, 5s, dmm                    |
| DENSID     | DENSIDADE 25/25 C                                 |
| AMOLECI    | PONTO DE AMOLECIMENTO, C                          |
| IP         | ÍNDICE DE PENETRAÇÃO                              |
| penAECA    | % PENETRAÇÃO ( 25 C, 100g, 5s ) ORIGINAL APÓS ECA |
| VARPES     | % PERDA DE PESO APÓS ECA                          |
| BETUME     | TEOR DE BETUME, %p                                |
| VSF135     | VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 135 C, SSF               |
| VSF175     | VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 175 C, SSF               |
| VABS60     | VISCOSIDADE ABSOLUTA A 60 C, P                    |
| VABS60ECA  | VISCOSIDADE ABSOLUTA A 60 C, P APÓS ECA           |
| penECA25   | PENETRAÇÃO 25 C, 100g, 5s, dmm APÓS ECA           |
| IPECA      | ÍNDICE DE PENETRAÇÃO APÓS ECA                     |
| RELVIS     | VISCOSIDADE ABSOLUTA 60 C APÓS/ANTES ECA          |
| NITROGÊNIO | TEOR NITROGÊNIO, %p                               |
| NÍQUEL     | TEOR NÍQUEL, ppm                                  |

## CODIFICAÇÃO DE VARIÁVEIS

---

|            |   |
|------------|---|
| VANÁDIO    | TEOR VANÁDIO, ppm                                   |
| ASFAL      | FRACIONAMENTO ROSTLER - TEOR ASFALTENOS, %p         |
| BASNITR    | FRACIONAMENTO ROSTLER - TEOR BASES NITROG., %p      |
| ACIDAFINAS | FRACIONAMENTO ROSTLER - TEOR ACIDAFINAS1, %p        |
| ACI2       | FRACIONAMENTO ROSTLER - TEOR ACIDAFINAS2, %p        |
| SAT        | FRACIONAMENTO ROSTLER - TEOR SATURADOS, %p          |
| PARAM1     | PARÂMETRO ROSTLER                                   |
| PARAM2     | PARÂMETRO DE GOTOLSKI                               |
| PVN 60     | PENETRATION VISCOSITY NUMBER 25-60 C                |
| MR         | MÓDULO RESILIÊNCIA, MPa                             |
| RT         | RESISTÊNCIA A TRAÇÃO, MPa                           |
| MARSHALL   | ESTABILIDADE MARSHALL, N                            |
| FLUENCIA   | FLUÊNCIA, mm  |
| Rpen       | RELAÇÃO PENETRAÇÃO 25 C, 100g, 25s / 25 C, 100g, 5s |
| AST        | TEMPO DE SEDIMENTAÇÃO DE ASFALTENOS (25ml), min     |
| ASF        | FRACIONAMENTO SARA - TEOR ASFALTENOS, %p            |
| NAFAROM    | FRACIONAMENTO SARA - TEOR NAFTENOAROMÁTICOS, %p     |

## CODIFICAÇÃO DE VARIÁVEIS

---

|          |   |
|----------|---|
| POLAROM  | FRACIONAMENTO SARA - TEOR POLARAROMÁTICOS, %p     |
| SATU     | FRACIONAMENTO SARA - TEOR SATURADOS, %p           |
| INTPLAST | INTERVALO DE PLASTICIDADE                         |
| IC       | ÍNDICE DE INSTABILIDADE COLOIDAL                  |
| RELCH    | RELAÇÃO CARBONO/HIDROGÊNIO, %                     |
| pen4     | PENETRAÇÃO 4 C, 200g, 60s, dmm                    |
| FERRO    | TEOR DE FERRO, ppm                                |
| ENXOFRE  | TEOR DE ENXOFRE, %p                               |
| FRAASS   | PONTO DE RUPTURA FRAASS, C                        |
| GPCATM   | CROMATOGRAFIA-GPC ALTO TAMANHO MOLECULAR, %       |
| GPCMTM   | CROMATOGRAFIA-GPC MEDIO TAMANHO MOLECULAR, %      |
| GPCBTM   | CROMATOGRAFIA-GPC TEOR BAIXO TAMANHO MOLECULAR, % |
| PVN      | PENETRATION VISCOSITY NUMBER 25-135 C             |
| VTS      | SUSCEPTIBILIDADE VISCOSIDADE-TEMPERATURA 60-135 C |
| FADIGA1  | VIDA DE FADIGA A DIFERENÇA DE TENSÕES IGUAL A 1   |
| FADIGA2  | VIDA DE FADIGA A DIFERENÇA DE TENSÕES IGUAL A 10  |
| c1       | GRAU DE COMPLEXIDADE DE ESCOAMENTO                |

## CODIFICAÇÃO DE VARIÁVEIS

---

|          |   |
|----------|---|
| c2       | GRAU DE COMPLEXIDADE DE ESCOAMENTO CAP USINADO        |
| c3       | GRAU DE COMPLEXIDADE DE ESCOAMENTO CAP INTemperizado  |
| v1       | VISCOSIDADE A 25 C, $0.05s^{-1}$                      |
| v2       | VISCOSIDADE A 25 C, $0.05s^{-1}$ , CAP USINADO        |
| v3       | VISCOSIDADE A 25 C, $0.05s^{-1}$ , CAP INTemperizado  |
| ME10     | log MÓDULO DE ARMAZENAMENTO -25 A 10 C, Pa            |
| ME40     | log MÓDULO DE ARMAZENAMENTO A 40 C, Pa                |
| tan40    | log TANGENTE DELTA A 40 C                             |
| MUMAX    | log MÓDULO DE PERDA MAXIMO, Pa                        |
| TUMAX    | TEMPERATURA CORRESPONDENTE A MODULO DE PERDA MAXIMO   |
| MV40     | log MÓDULO DE PERDA 40 C, Pa                          |
| BTDC     | CLASSIFICAÇÃO ASFALTOS HEUKELOM                       |
| GPCATM3  | CROMATOGRAFIA-GPC ALTO TAM.MOL., % CAP INTemperizado  |
| GPCMTM3  | CROMATOGRAFIA-GPC MEDIO TAM.MOL., % CAP INTemperizado |
| GPCBTM3  | CROMATOGRAFIA-GPC BAIXO TAM.MOL., % CAP INTemperizado |
| FRAASS3  | PONTO DE RUPTURA FRAASS, C- CAP INTemperizado         |
| AMOLECI3 | PONTO DE AMOLECIMENTO, C - CAP INTemperizado          |
| ME102    | log MÓDULO ARMAZENAMENTO -25 A 10 C, Pa INTemperizado |

## CODIFICAÇÃO DE VARIÁVEIS

---

|        |  |
|--------|--|
| ME402  | log MÓDULO DE ARMAZENAMENTO A 40 C, Pa USINADO |
| tan402 | log TANGENTE DELTA A 40 C - CAP USINADO        |
| MUMAX2 | log MÓDULO DE PERDA MAXIMO, Pa - CAP USINADO   |
| TUMAX2 | TEMPERATURA CORRESPONDENTE A MUMAX2 USINADO    |
| MV402  | log MÓDULO DE PERDA A 40 C, Pa USINADO         |

## CONTINUAÇÃO DA TABELA V.1

## RESULTADOS

| AMOSTRA | pen15 | pen25 | DENSID | AMOLECI | IP   |
|---------|-------|-------|--------|---------|------|
| 1       | 20.   | 56.   | 1.03   | 51.     | -0.7 |
| 2       | 15.   | 52.   | 1.04   | 51.     | -0.9 |
| 3       | 10.   | 31.   | 1.05   | 52.     | -1.0 |
| 4       | 5.    | 21.   | 1.06   | 59.     | -0.6 |
| 5       | 12.   | 41.   | 1.03   | 50.     | -0.6 |
| 6       | 17.   | 60.   | 1.02   | 47.     | -0.8 |
| 7       |       |       |        | 56.     |      |
| 8       |       |       |        | 55.     |      |
| 9       |       |       |        | 66.     |      |
| 10      |       |       |        | 61.     |      |

| AMOSTRA | penAECA | VARPES      | BETUME | VSF135 | VSF175 |
|---------|---------|-------------|--------|--------|--------|
| 1       | 63.     | 5.00000E-2  | 99.95  | 195.   | 37     |
| 2       | 58.     | 2.00000E-1  | 99.97  | 217.   | 45     |
| 3       | 68.     | -6.00000E-2 | 100.00 | 226.   | 37.    |
| 4       | 67.     | -8.00000E-2 | 99.95  |        | 42.    |
| 5       | 63.     | 5.00000E-2  | 99.98  | 240.   | 50     |
| 6       | 67.     | -5.00000E-2 | 99.98  | 190.   | 38.    |

| AMOSTRA | VABS60 | VABS60ECA | penECA25 | IPECA | RELVIS |
|---------|--------|-----------|----------|-------|--------|
| 1       | 2939.  | 6732.     | 35       | -0.7  | 2.29   |
| 2       | 2593.  | 6486.     | 30.      | -1.3  | 2.50   |
| 3       | 4665.  | 8159.     | 21       | -1.5  | 1.75   |
| 4       | 12300. | 27684.    | 14.      | -0.8  | 2.25   |
| 5       | 3650.  | 7203.     | 26.      | -1.1  | 1.97   |
| 6       | 1866.  | 3184.     | 40.      | -1.4  | 1.71   |

| AMOSTRA | NITROGÊNIO | NÍQUEL | VANÁDIO | ASFAL | BASNITR |
|---------|------------|--------|---------|-------|---------|
| 1       | .62        | 86.    | 684.    | 23.0  | 20.0    |
| 2       | .41        | 66.    | 150.    | 24.8  | 14.7    |
| 3       | .37        | 24.    | 92      | 21.5  | 13.7    |
| 4       | .41        | 27.    | 110     | 24.6  | 13.4    |
| 5       | .50        | 40.    | 120     | 21.7  | 18.2    |
| 6       | .47        | 34.    | 96      | 18.8  | 15.2    |

| AMOSTRA | ACIDAFINAS | ACI2 | SAT  | PARAM1 | PARAM2 |
|---------|------------|------|------|--------|--------|
| 1       | 23.0       | 25.0 | 9.0  | 1.3    | 2.1    |
| 2       | 11.8       | 37.9 | 10.8 | 0.5    | 1.8    |
| 3       | 7.2        | 50.1 | 7.5  | 0.4    | 2.5    |
| 4       | 13.5       | 41.3 | 7.2  | 0.6    | 2.1    |
| 5       | 8.5        | 40.6 | 11.0 | 0.5    | 2.1    |
| 6       | 16.8       | 38.3 | 10.9 | 0.7    | 2.4    |

| AMOSTRA | PUN60 | MR     | RT   | MARSHALL | FLUENCIA |
|---------|-------|--------|------|----------|----------|
| 1       | -0.5  | 3923.  | 0.63 | 7355.    | 3.6      |
| 2       | -0.8  | 4021.  | 0.62 | 9317.    | 3.8      |
| 3       | -0.9  | 5954.  | 1.04 | 8630.    | 4.1      |
| 4       | -0.6  | 14332. | 1.87 | 12161.   | 4.1      |
| 5       | -0.8  | 5146.  | 1.06 | 9317.    | 4.1      |
| 6       | -0.9  | 3521.  | 0.81 | 7483.    | 4.6      |

| AMOSTRA | Rpen | AST  | ASF  | NAFAROM | POLAROM |
|---------|------|------|------|---------|---------|
| 1       | 1.9  | 51.8 | 13.5 | 42.1    | 33.2    |
| 2       | 2.0  | 0.0  | 11.7 | 36.4    | 46.8    |
| 3       | 2.1  | 16.5 | 11.3 | 33.0    | 46.9    |
| 4       |      | 18.0 | 11.2 | 33.8    | 52.0    |
| 5       | 2.1  | 19.5 | 10.0 | 26.9    | 56.5    |
| 6       | 2.1  | 31.0 | 9.3  | 40.2    | 45.4    |

| AMOSTRA | SATU | INTPLAST | IC  | RELCH | pen4 |
|---------|------|----------|-----|-------|------|
| 1       | 11.2 | 63.5     | .33 | 8.1   | 15.7 |
| 2       | 5.1  | 62.0     | .20 | 8.1   | 13.0 |
| 3       | 8.8  | 56.0     | .25 | 8.5   | 8.5  |
| 4       | 3.0  | 63.0     | .17 | 8.7   |      |
| 5       | 6.6  | 54.0     | .20 | 8.0   | 11.2 |
| 6       | 5.1  | 54.0     | .17 | 7.9   | 13.0 |

| AMOSTRA | FERRO | ENXOFRE | FRAASS | GPCATM | GPCMTM | GPCBTM | PVN  |
|---------|-------|---------|--------|--------|--------|--------|------|
| 1       | 10    | 3.5     | -12.5  | 14.6   | 61.0   | 24.4   | -0.8 |
| 2       | 6.7   | 5.9     | -11.0  | 7.1    | 70.9   | 22.0   | -0.7 |
| 3       | 9.1   | 5.2     | -3.0   | 3.5    | 64.5   | 32.0   | -1.1 |
| 4       | 13    | 5.3     | -3.0   | 5.9    | 62.8   | 31.3   | -0.7 |
| 5       | 11    | 4.4     | -8.0   | 12.5   | 67.8   | 19.7   | -0.7 |
| 6       | 25    | 4.4     | -7.0   | 13.6   | 69.4   | 17.0   | -0.7 |
| 7       |       |         | -6.5   | 18     | 63     | 19     |      |
| 8       |       |         | -8.0   | 15     | 61     | 24     |      |
| 9       |       |         | -8.0   | 24     | 60     | 16     |      |
| 10      |       |         | -12.0  | 21.5   | 61.5   | 17     |      |

| AMOSTRA | VTS | FADIGA1    | FADIGA2    | c1   | c2 |
|---------|-----|------------|------------|------|----|
| 1       | 3.7 | 6.800000E5 | 1.155000E3 | 0.93 | 61 |
| 2       | 3.5 | 1.510000E6 | 2.084000E3 | 0.78 | 51 |
| 3       | 3.7 | 2.670000E6 | 5.977000E3 | 1.00 |    |
| 4       |     | 9.890000E7 | 1.30376E5  | 0.67 | 41 |
| 5       | 3.6 | 7.850000E5 | 3.757000E3 | 0.92 | 43 |
| 6       | 3.5 | 5.630000E5 | 1.382000E3 | 0.97 | 62 |
| 7       |     |            |            | 0.77 |    |
| 8       |     |            |            | 0.83 |    |
| 9       |     |            |            | 0.37 |    |
| 10      |     |            |            | 0.58 |    |

| AMOSTRA | c3  | v1         | v2         | v3         | ME10 |
|---------|-----|------------|------------|------------|------|
| 1       | .40 | 8.000000E6 | 2.660000E7 | 3.410000E7 | 6.70 |
| 2       | .50 | 8.000000E6 | 3.490000E7 | 2.170000E7 | 6.70 |
| 3       | .56 | 1.320000E7 |            | 3.120000E7 | 6.70 |
| 4       | .54 | 6.220000E7 | 8.840000E7 | 8.820000E7 | 7.25 |
| 5       | .38 | 8.800000E6 | 2.280000E7 | 4.050000E7 | 6.30 |
| 6       | .31 | 5.400000E6 | 1.530000E7 | 4.060000E7 | 6.70 |
| 7       |     | 2.660000E7 |            |            |      |
| 8       |     | 1.610000E7 |            |            |      |
| 9       |     | 4.500000E7 |            |            |      |
| 10      |     | 1.770000E7 |            |            |      |

| AMOSTRA | ME40 | tan40 | MVMAX | TVMAX | MV40 |
|---------|------|-------|-------|-------|------|
| 1       | 4.7  | .5    | 6.00  | 26.0  | 5.00 |
| 2       | 4.5  | .6    | 6.00  | 23.0  | 5.25 |
| 3       | 5.0  | .6    | 6.40  | 26.5  | 5.60 |
| 4       | 6.2  | .1    | 6.75  | 36.0  | 6.25 |
| 5       | 5.3  | .0    | 5.90  | 30.5  | 5.25 |
| 6       | 4.7  | .6    | 6.25  | 25.0  | 5.10 |

| AMOSTRA | BTDC | GPCATM3 | GPCMTM3 | GPCBTM3 | FRAASS3 | AMOLECI3 |
|---------|------|---------|---------|---------|---------|----------|
| 1       | 9    | 30      | 52      | 18      | -10     | 67       |
| 2       | 9    | 26      | 58      | 16      | -10     | 58       |
| 3       | 9    | 17      | 59      | 24      | -1      | 59       |
| 4       | 9    | 17      | 58      | 25      | -1      | 66       |
| 5       | 9    | 25      | 59      | 16      | -7      | 66       |
| 6       | 9    | 30      | 60      | 10      | -6      | 66       |

| AMOSTRA | ME102 | ME402 | tan402 | MVMAX2 | TVMAX2 | MV402 |
|---------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|
| 1       | 7.0   | 5.2   | 0.3    | 6.25   | 30     | 5.5   |
| 2       | 6.7   | 5.0   | 0.3    | 6.3    | 34     | 5.5   |
| 3       |       |       |        |        |        |       |
| 4       | 7.25  | 6.7   | 0.0    | ---    | 40     | 6.75  |
| 5       |       |       |        |        |        |       |
| 6       |       |       |        |        |        |       |



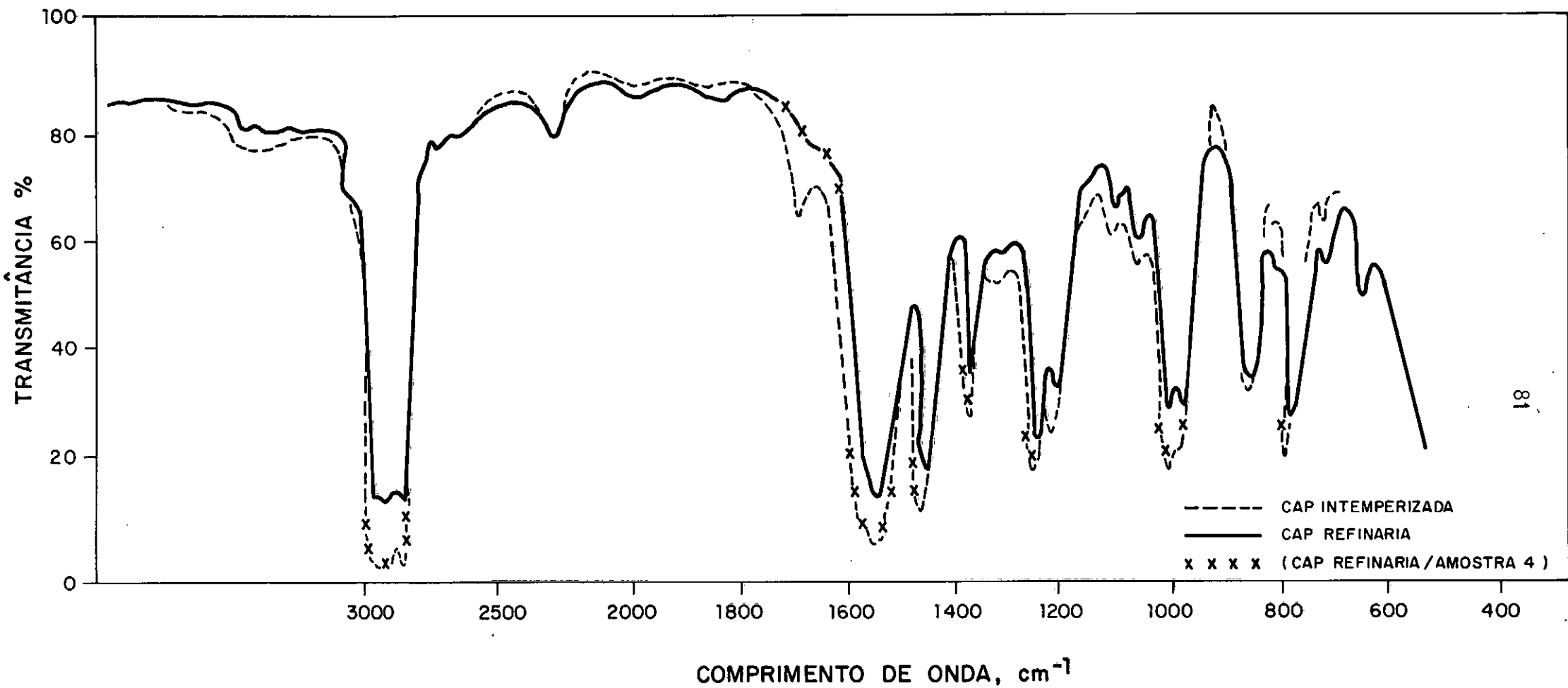


FIG. V. 2 — EFEITO DA INTEMPERIZAÇÃO ATRAVÉS DE ESPECTROFOTOMETRIA,  
AO INFRAVERMELHO

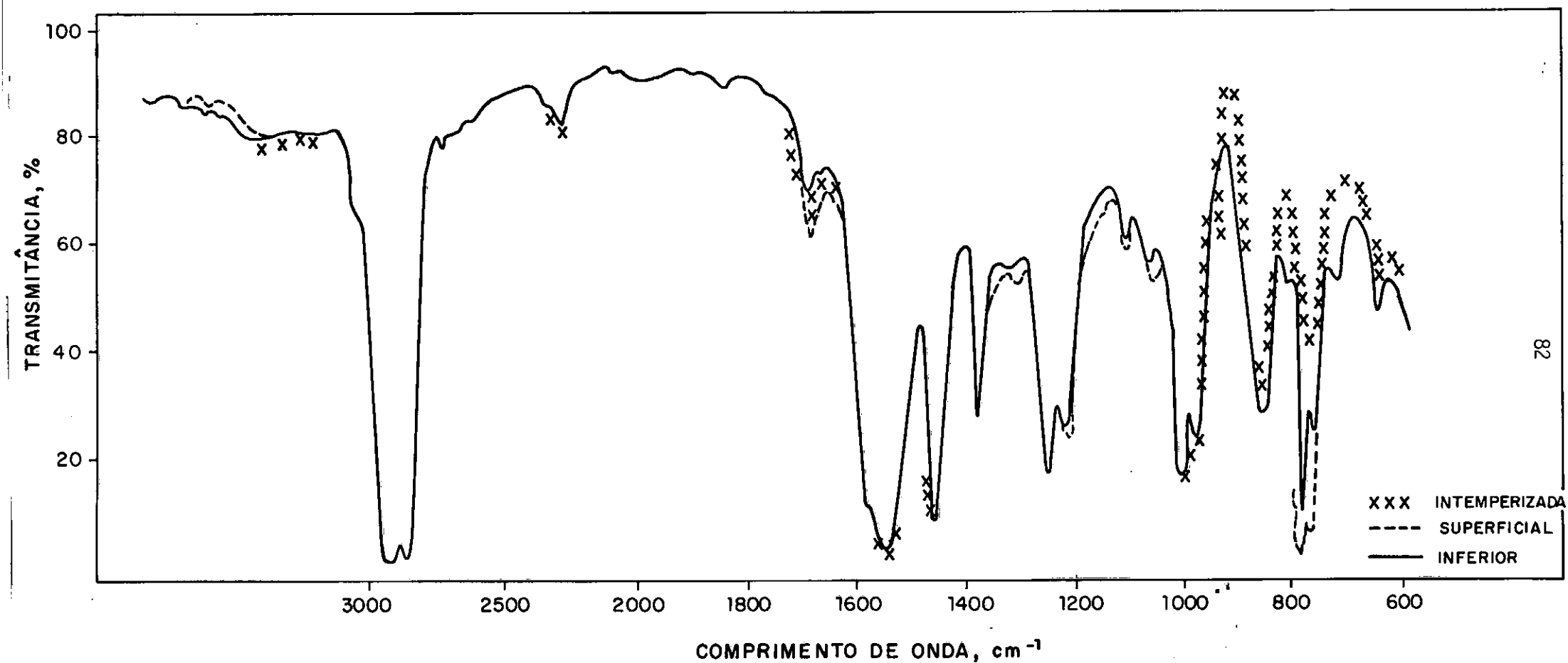


FIG. V. 3 - ESPECTRO DE ABSORVÂNCIA AO INFRA VERMELHO DE CAP EXTRAÍDO DA RODOVIA BR 040

e após a intemperização, e a amostra 4, antes da intemperização, por ser diferente das demais.

### V.1.3 - CAP EXTRAÍDOS DE PISTAS E SUAS MISTURAS BETUMINOSAS

A tabela V.1 também apresenta os resultados de ensaios físico-químicos e químicos de CAP, descritos em IV.2.3. As amostras estão codificadas conforme a seguinte descrição:

- BR-101 - CAP extraído da superfície - 7;
- BR-101 - CAP extraído da parte inferior - 8;
- BR-040 - CAP extraído da superfície - 9;
- BR-040 - CAP extraído da parte inferior - 10.

A figura V.3 apresenta o espectro de absorvância ao infravermelho de uma amostra intemperizada e de amostras extraídas em pista, nas partes superior e inferior.

O módulo de resiliência dos corpos de prova extraídos da BR-101 foi de 8 145 MPa e os da BR-040 foram de 7 776 MPa para capa e 11 074 MPa para binder.

## V.2 - PARÂMETROS REOLÓGICOS OBTIDOS COM VISCOSÍMETRO CONE-PLACA

### V.2.1 - CAP DE REFINARIA

A figura V.4 apresenta a curva de viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento das seis amostras de CAP, quando sujeitas a taxas de  $10^{-3}$  a  $1 \text{ s}^{-1}$ , à temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$ , aparecendo, na faixa de  $10^{-1}$  a  $1 \text{ s}^{-1}$ , a curva a  $40^{\circ}\text{C}$  para as amostras 1 e 3, em coordenadas log-log.

A tabela V.2 apresenta as equações de escoamento das seis amostras, que, segundo a regressão do STATGRAPHICS, seguem a lei da potência e se restringem, para fins de comparação, a taxas de  $0,01$  a  $0,05 \text{ s}^{-1}$ . Na tabela V.1, têm-se ainda o grau de escoamento complexo "c" e a viscosidade aparente a  $0,05 \text{ s}^{-1}$ , codificados, respectivamente, por c1 e v1 para as amostras de 1 a 6.

TABELA V.2

EQUAÇÕES DE ESCOAMENTO DE CAP SOB TAXA CISALHANTE  
DE 0,01 A 0,05 s<sup>-1</sup>

| AMOSTRAS | CAP DE REFINARIA                            | APÓS USINAGEM                               | APÓS INTEMPERIZAÇÃO                         | ENVELHECIMENTO<br>EM<br>PISTA               |
|----------|---|---|---|---|
| 1        | $\log \zeta = 15,77+0,93 \log \dot{\gamma}$ | $\log \zeta = 15,95+0,61 \log \dot{\gamma}$ | $\log \zeta = 15,54+0,40 \log \dot{\gamma}$ | -   |
| 2        | $\log \zeta = 15,30+0,78 \log \dot{\gamma}$ | $\log \zeta = 15,91+0,51 \log \dot{\gamma}$ | $\log \zeta = 15,39+0,50 \log \dot{\gamma}$ | -   |
| 3        | $\log \zeta = 16,38+1,00 \log \dot{\gamma}$ | -   | $\log \zeta = 16,02+0,56 \log \dot{\gamma}$ | -   |
| 4        | $\log \zeta = 16,94+0,67 \log \dot{\gamma}$ | $\log \zeta = 16,50+0,41 \log \dot{\gamma}$ | $\log \zeta = 16,94+0,54 \log \dot{\gamma}$ | -   |
| 5        | $\log \zeta = 15,83+0,93 \log \dot{\gamma}$ | $\log \zeta = 15,24+0,43 \log \dot{\gamma}$ | $\log \zeta = 15,73+0,38 \log \dot{\gamma}$ | -   |
| 6        | $\log \zeta = 15,37+0,97 \log \dot{\gamma}$ | $\log \zeta = 15,51+0,62 \log \dot{\gamma}$ | $\log \zeta = 15,48+0,31 \log \dot{\gamma}$ | -   |
| 7        | -   | -   | -   | $\log \zeta = 16,41+0,77 \log \dot{\gamma}$ |
| 8        | -   | -   | -   | $\log \zeta = 16,04+0,83 \log \dot{\gamma}$ |
| 9        | -   | -   | -   | $\log \zeta = 15,72+0,37 \log \dot{\gamma}$ |
| 10       | -   | -   | -   | $\log \zeta = 15,45+0,58 \log \dot{\gamma}$ |

A figura V.5 apresenta, em coordenadas log-log, a variação da tensão cisalhante com a taxa de cisalhamento das seis amostras na taxa de 0,01 a 0,05  $s^{-1}$ .

#### V.2.2 - CAP APÓS USINAGEM

A tabela V.2 apresenta as equações de escoamento das cinco amostras que, segundo a regressão do STATGRAPHICS, seguem a lei da potência e se restringem à faixa de 0,01 a 0,05  $s^{-1}$  de taxa cisalhante. Na tabela V.1, têm-se ainda o grau de escoamento complexo "c" e a viscosidade aparente a 0,05  $s^{-1}$ , codificadas, respectivamente, por c2 e v2 para as amostras de 1 a 6. A figura V.6 apresenta, em coordenadas log-log, a variação da tensão cisalhante com a taxa de cisalhamento das cinco amostras ensaiadas.

#### V.2.3 - CAP APÓS INTEMPERIZAÇÃO

A tabela V.2 apresenta as equações de escoamento das seis amostras que, segundo regressão do STATGRAPHICS, seguem a lei da potência e se restringem à faixa de 0,01 a 0,05  $s^{-1}$ . Na tabela V.1, têm-se ainda o grau de escoamento complexo "c" e a viscosidade aparente a 0,05  $s^{-1}$ , codificadas, respectivamente, por c3 e v3. A figura V.7 apresenta, em coordenadas log-log, a variação da tensão cisalhante com a taxa de cisalhamento das seis amostras.

As figuras de V.8 a V.13 apresentam, em coordenadas log-log para cada amostra, o efeito da usinagem e intemperismo.

#### V.2.4 - CAP EXTRAÍDOS DE PISTA

A tabela V.2 apresenta as equações de escoamento das quatro amostras que, segundo a regressão do STATGRAPHICS, seguem a lei da potência e se restringem à faixa de 0,01 a 0,05  $s^{-1}$  de taxa cisalhante. Na tabela V.1, têm-se ainda o grau de escoamento complexo "c" e a viscosidade aparente a 0,05  $s^{-1}$ , codificados por c1 e v1 para as amostras de 7 a 10. A figura

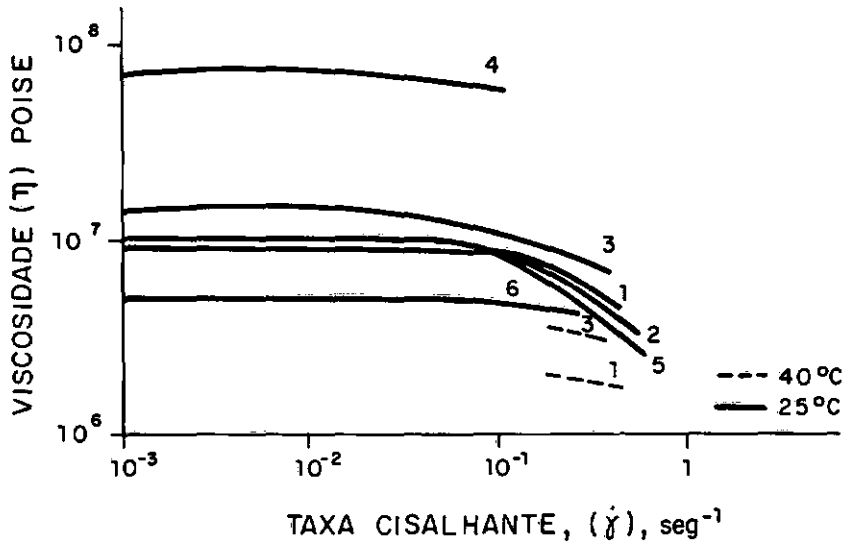


FIG.V. 4 - VISCOSIDADE VERSUS TAXA CISALHANTE DE CAP DE REFINARIA

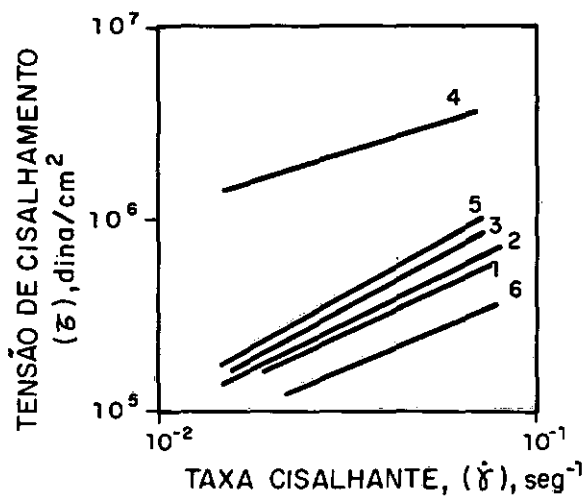


FIG. V. 5 - TENSÃO DE CISCALHAMENTO VERSUS TAXA CISCALHANTE DE CAP DE REFINARIA

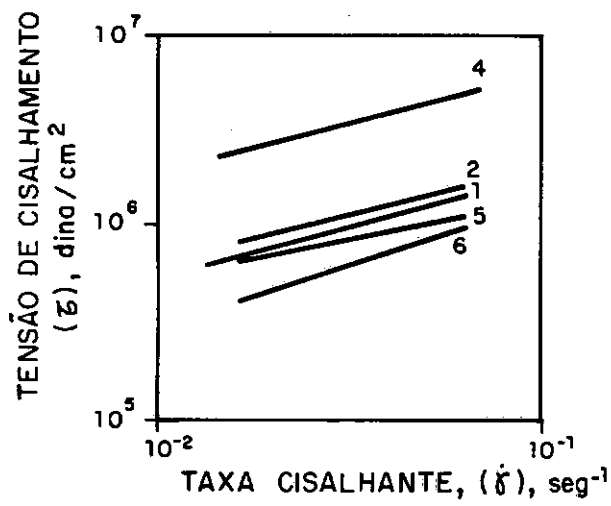


FIG. V. 6 - TENSÃO DE CISALHAMENTO VERSUS TAXA CISALHANTE DE CAP APÓS USINAGEM

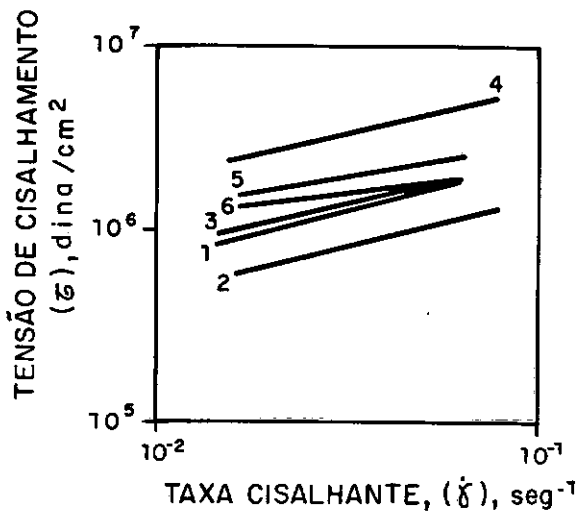


FIG. V. 7 - TENSÃO DE CISALHAMENTO VERSUS TAXA CISALHANTE APÓS INTERPERISMO

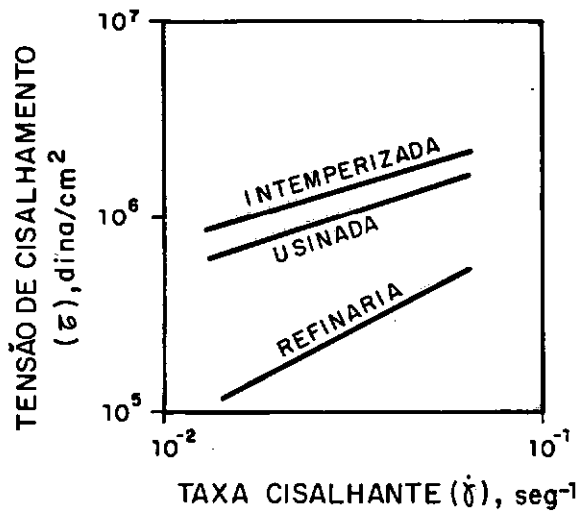


FIG. V. 8 - EFEITO DA USINAGEM E INTEMPERISMO NA AMOSTRA 1

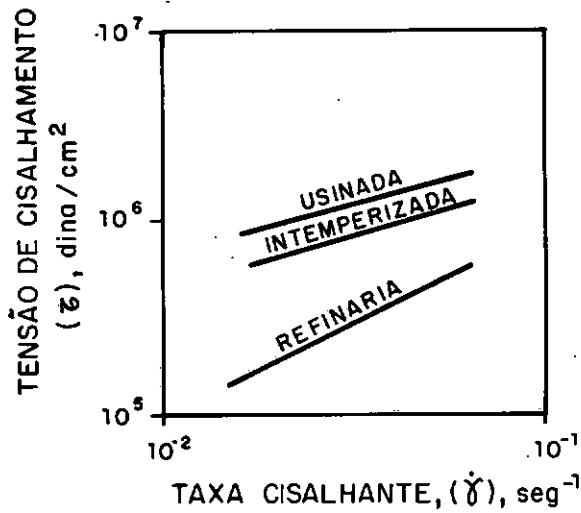


FIG. V. 9 - EFEITO DA USINAGEM E INTEMPERISMO NA AMOSTRA 2



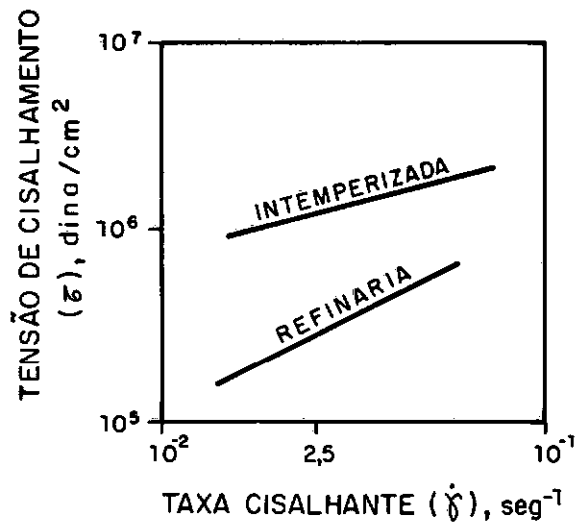


FIG. V. 10 - EFEITO DO INTEMPERISMO NA AMOSTRA 3

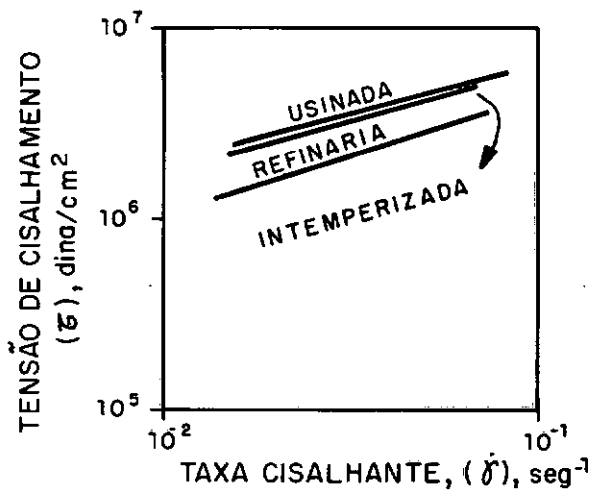


FIG. V. 11 - EFEITO DA USINAGEM E DO INTEMPERISMO NA AMOSTRA 4

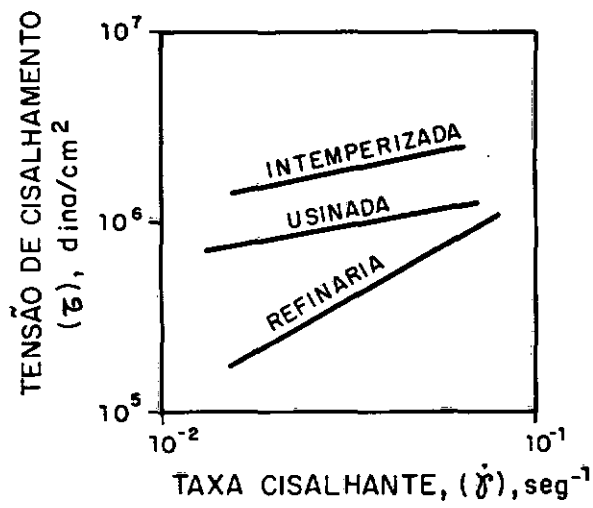


FIG. V. 12 - EFEITO DA USINAGEM E DO INTEMPERISMO NA AMOSTRA 5

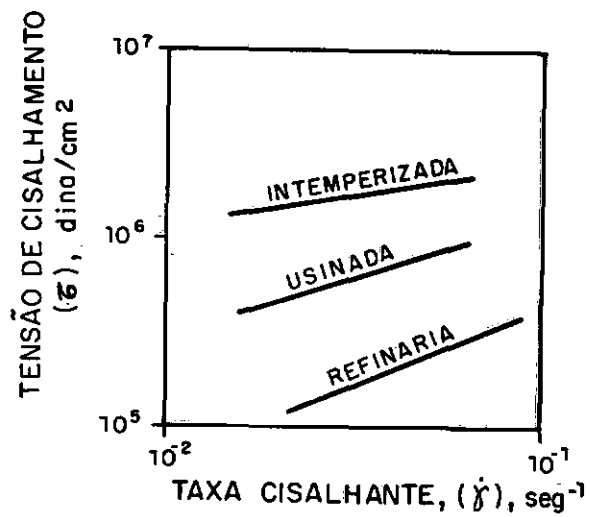


FIG. V. 13 - EFEITO DA USINAGEM E DO INTEMPERISMO NA AMOSTRA 6

V.14 apresenta, em coordenadas log-log, a variação da tensão cisalhante com a taxa cisalhante das quatro amostras (de 7 a 10) na taxa de 0,01 a 0,05 s<sup>-1</sup>.

### V.3 - PARÂMETROS REOLÓGICOS OBTIDOS COM O ANALISADOR TERMOMECA-NODINÂMICO (DMTA)

#### V.3.1 - CAP DE REFINARIA

A tabela V.1 apresenta os resultados dos parâmetros a seguir descritos, estimados através das curvas de log módulo de perda versus temperatura (log G" x T), log módulo de armazenamento versus temperatura (log G' x T) e log tangente  $\delta$  versus temperatura (log tan  $\delta$  x T) das seis amostras de CAP de Refinarias.

- ME10 - log módulo de armazenamento de 10 a 25 °C;
- ME40 - log módulo de armazenamento a 40 °C;
- tan40 - log tangente  $\delta$  a 40 °C;
- MVMÁX - log módulo de perda máximo;
- TVMÁX - temperatura correspondente ao log módulo de perda máximo;
- MV40 - log módulo de perda a 40 °C.

As figuras de V.15 a V.17 apresentam, respectivamente, as curvas log G", log G' e log tan  $\delta$  versus temperatura das amostras de CAP de Refinaria.

#### V.3.2 - CAP APÓS USINAGEM

As amostras 1, 2 e 4, após usinagem, foram ensaiadas no DMTA. Os resultados dos parâmetros citados no item V.3.1 estão apresentados na tabela V.1, codificados por ME102, ME40, tan402, MVMÁX2, TVMÁX2 e MV402.

A figura V.18 ilustra o efeito de usinagem nas referidas amostras através de variação do log módulo de armazenamento com a temperatura.

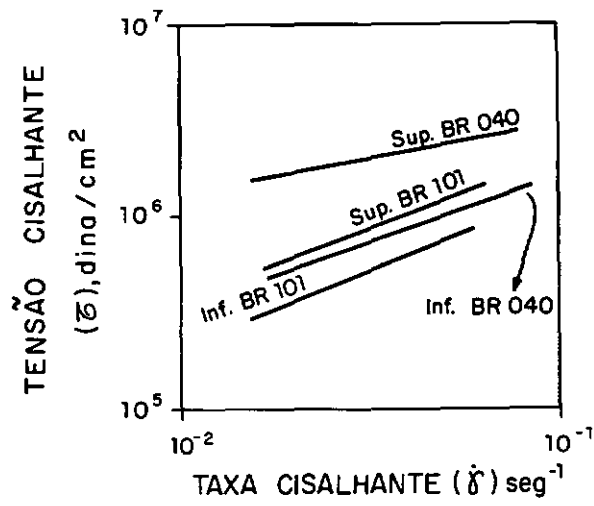


FIG. V.14 - VARIAÇÃO DA TENSÃO CISALHANTE COM TAXA CISALHANTE DE AMOSTRAS EXTRAÍDAS DE PISTA

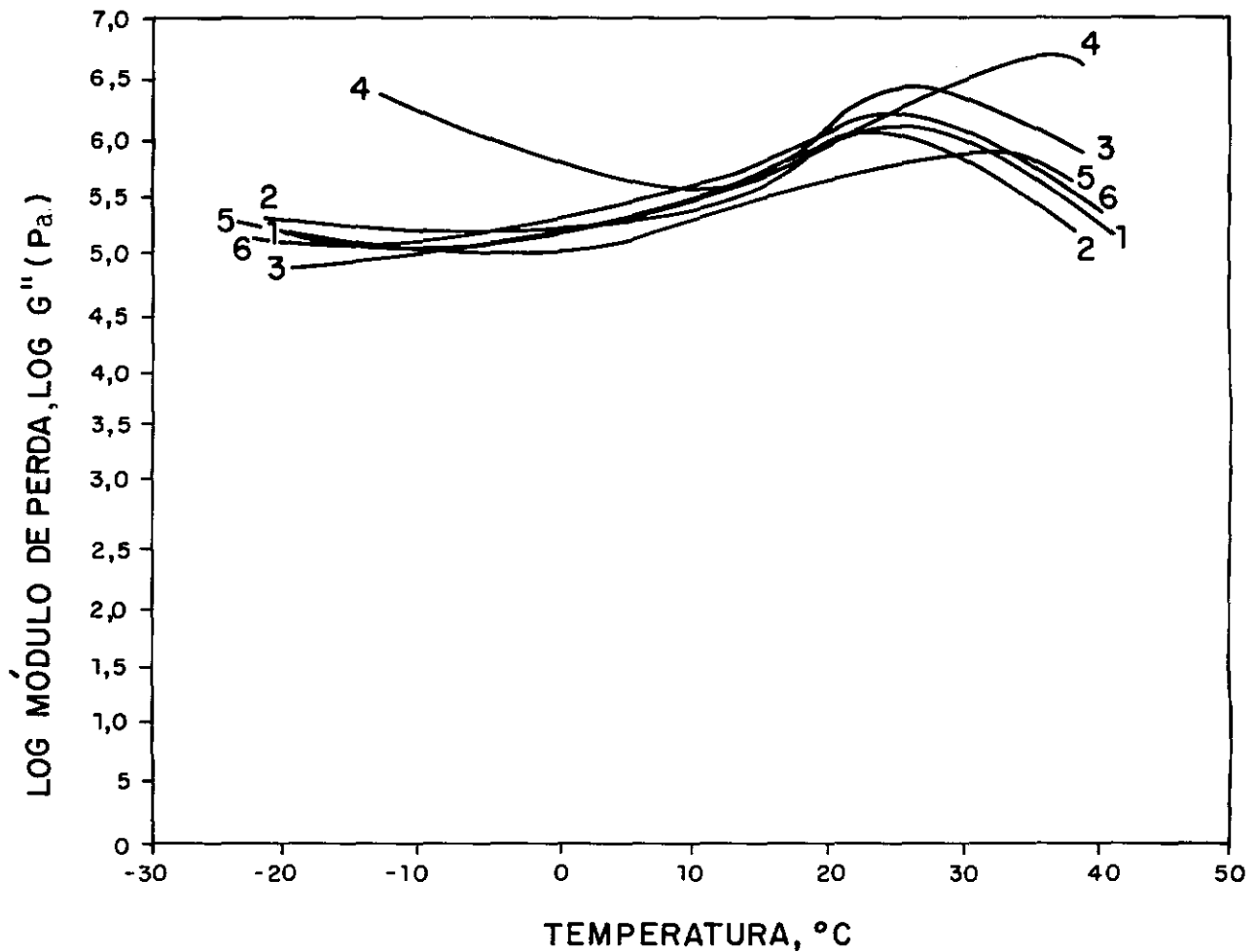


FIG. V. 15 - MÓDULO DE PERDA X TEMPERATURA DE CAP DE REFINARIA

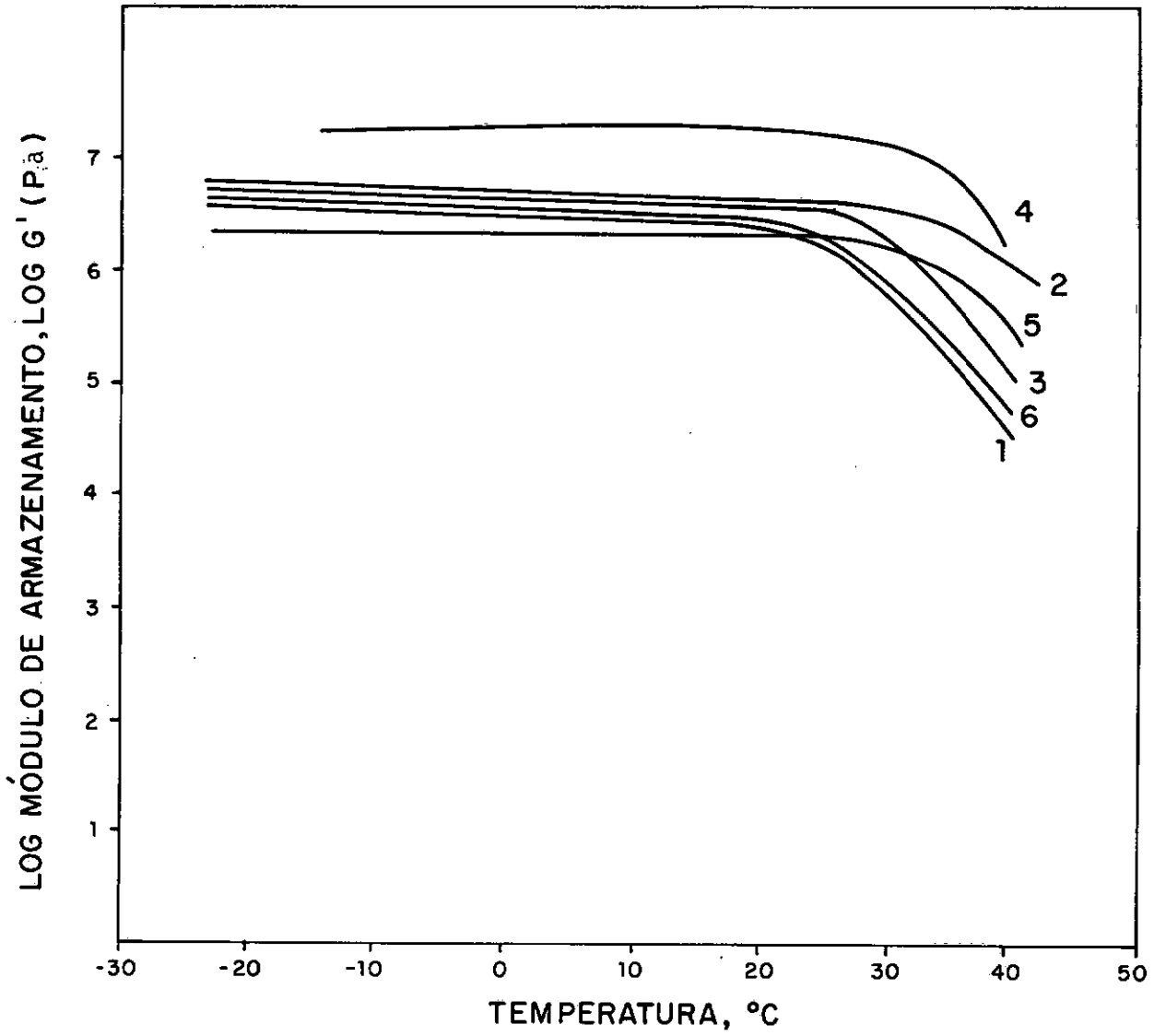


FIG. V. 16 - MÓDULO DE ARMAZENAMENTO VERSUS TEMPERATURA DE CAP DE REFINARIA

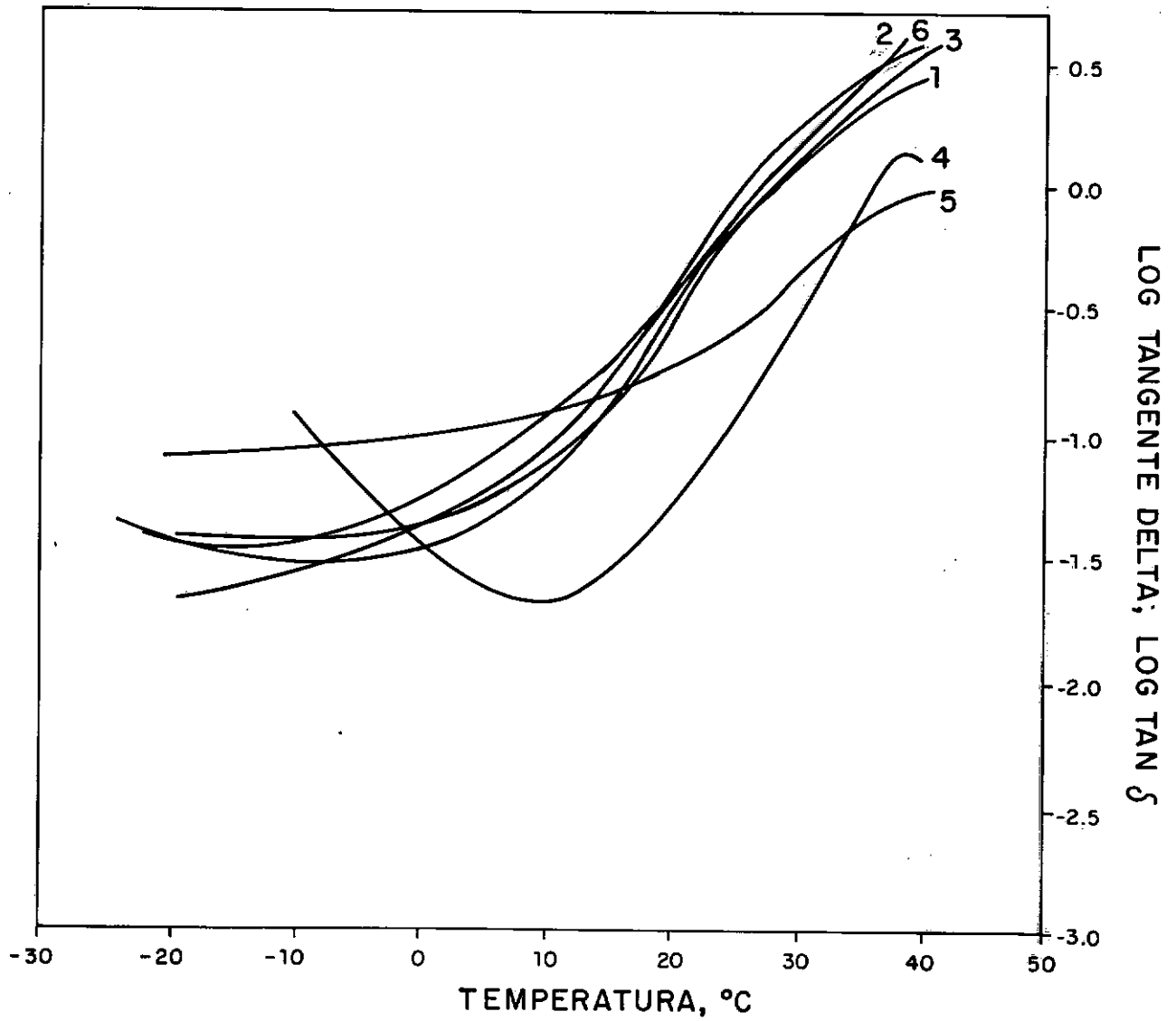


FIG.V.17- TANGENTE  $\delta$  VERSUS TEMPERATURA DE CAP. DE REFINARIA

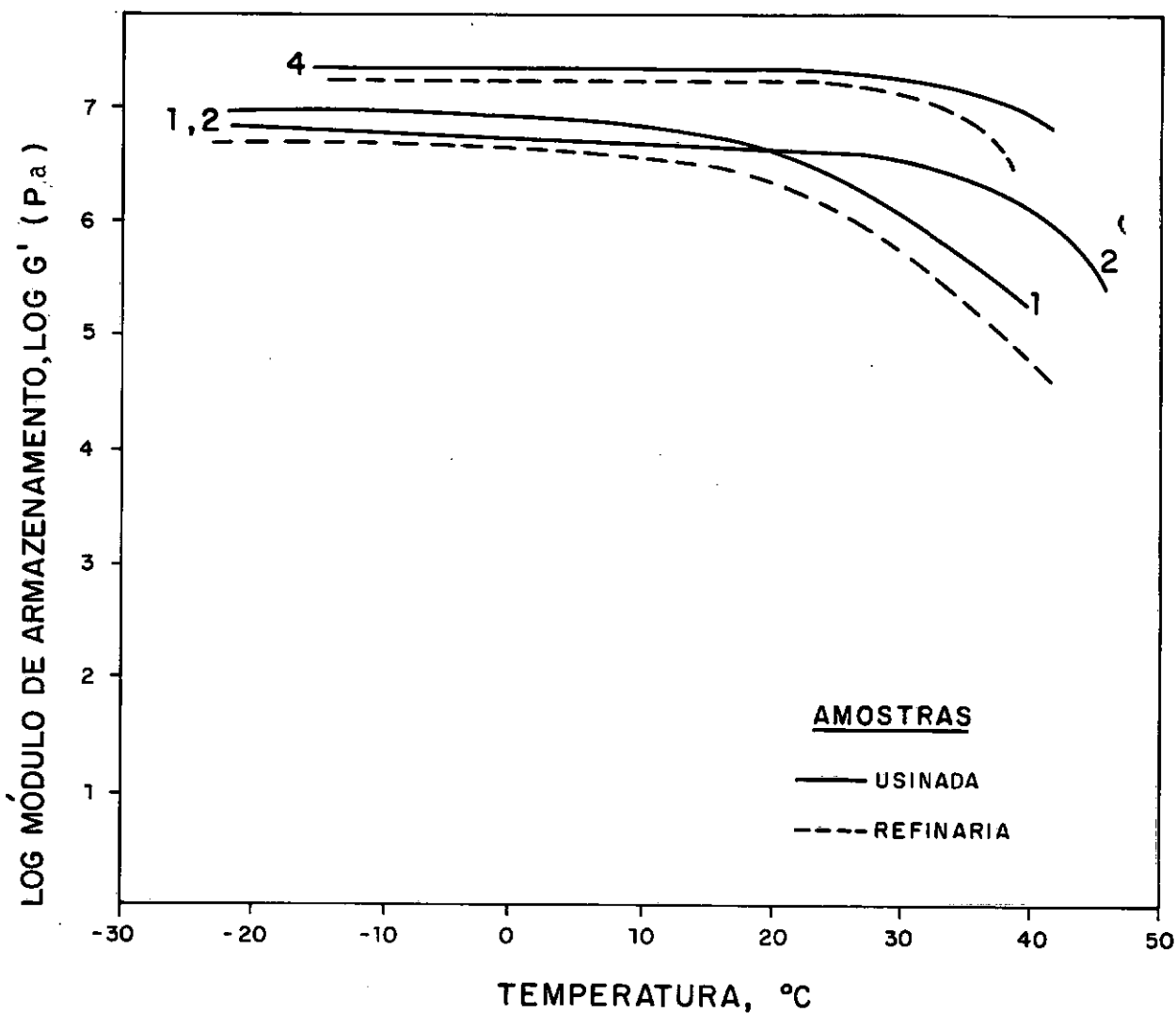


FIG. V. 18 - EFEITO DA USINAGEM NA VARIAÇÃO DO MÓDULO DE ARMAZENAMENTO COM A TEMPERATURA

## CAPÍTULO VI

### DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

#### VI.1 - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA DE CAP

##### VI.1.1 - CAP DE REFINARIA

Os comentários dos resultados obtidos para os ensaios realizados nas seis amostras de CAP estão abaixo descritos. Vale lembrar que a amostra 1, oriunda de petróleo Bachaquero, bem aceito no ramo rodoviário, foi considerada como CAP de referência.

— A penetração das amostras a 25 °C, 5 s, 100 g, variou de 20 a 60, tendo a amostra 1 apresentado o valor de 56.

— A densidade a 25/25 °C de todas as amostras foi superior a 1,00 — valor mínimo estipulado por especificações européias;

— Os índices de penetração de todas as amostras estão acima de -1, dentro de limites mais restritos de especificações européias, que asseguram boa suscetibilidade térmica.

— As relações de viscosidade a 60 °C, após o efeito do calor e do ar, com a viscosidade antes deste efeito, se situam entre 1,7 e 2,5, dentro dos limites de especificações estrangeiras que asseguram boa durabilidade.

— Os parâmetros de durabilidade de Rostler e Gotolski de todas as amostras estão dentro dos limites desejáveis.

— Os índices de suscetibilidade térmica das amostras, descritos por DIMPFL e GOODRICH (1986) e McLEOD (1985), estão acima dos valores mínimos estipulados (-1,3 e -1,6, respectivamente), indicando também boa suscetibilidade térmica.



— O maior tempo de sedimentação (AST) foi obtido pela amostra 1, indicando boa compatibilidade entre os asfaltenos e os maltenos. A amostra 2 resultou num valor zero de baixa compatibilidade devido, provavelmente, à adição de óleo clarificado na torre de destilação a vácuo. Este óleo é constituído de compostos insaturados que não devem peptizar bem os asfaltenos no meio de saturados e aromáticos.

— Somente os CAP das amostras 1 e 2 apresentaram suscetibilidade ao tempo de penetração (Rpen) dentro dos limites estipulados pela CRR - R61 (1987).

— O teor de nitrogênio das amostras variou de 0,37 a 0,62, sendo a amostra 1 a que forneceu o maior valor. Este teor está associado ao fenómeno de adesividade CAP-agregado. VENABLE et alii (1983) verificaram que, na interface CAP-agregado, a ligação química é efetuada por compostos nitrogenados básicos, em especial a piridina.

— A amostra 1 foi a que apresentou o maior teor de metais (níquel e vanádio).

— A relação carbono/hidrogênio das amostras variou de 7,9 a 8,7; o maior valor foi o correspondente à amostra 4, a mais viscosa.

— O teor de enxofre de todas as amostras foi superior a 3,5. GOODRICH e DECKER (1989) consideram que CAP com comportamento não-newtoniano desejável tendem a conter alto teor de enxofre, acima de 3%.

— O ponto de ruptura Fraass variou de -3 a -12,5, acarretando intervalos de plasticidade da ordem de 51 a 63,5; o maior valor, obtido pela amostra 1, indica a melhor suscetibilidade térmica, ou seja, menor a variação de consistência com a temperatura.

— O teor de alto tamanho molecular das amostras, obtido por cromatografia por permeação em gel, variou de 3,5 a 14,6, este último proveniente da amostra 1. Segundo BYNUM

(1970), quanto maior o teor de alto tamanho molecular, maior a durabilidade do CAP como ligante.

— Os gráficos BTDC, desenvolvidos por HEUKELOM (1969), obtidos pelas seis amostras, são do tipo S, considerados bons para pavimentação.

— O valor da penetração a  $4^{\circ}\text{C}$ , 60 s, 200 g, variou de 8,5 a 15,7 (amostra 1). Não se conhecem, ainda, valores limites para este ensaio. GOODRICH (1988) obteve correlações com creep e vida de fadiga de misturas betuminosas. É de se esperar que, para CAP de mesma penetração a  $25^{\circ}\text{C}$ , quanto maior a penetração a  $4^{\circ}\text{C}$ , mais resistente seja a mistura betuminosa à deformação e a trincas.

— O teor de asfaltenos (SARA) de três amostras foi superior aos limites da especificação de CAP da Tchecoslováquia (CSN 657201/75). Os valores das amostras 3, 4 e 5 se situaram ligeiramente abaixo do valor mínimo estipulado (12% peso) para penetrações a  $25^{\circ}\text{C}$  de 31 a 50 dmm.

#### VI.1.2 - CAP APÓS INTEMPERISMO

— Os pontos de ruptura Fraass das amostras intemperizadas aumentaram, se comparados com o valor original, indicando aumento de consistência, causado pelo envelhecimento (oxidação/evaporação).

— O ponto de amolecimento das amostras, após intemperização, aumentou em função do envelhecimento, que causa polimerização e oxidação e, conseqüentemente, um aumento de consistência.

— A distribuição de tamanho molecular das amostras intemperizadas tende a um acréscimo acentuado do teor de alto tamanho molecular, em função da polimerização, aglomeração, aumento do teor de asfaltenos e redução do teor de médio e baixo tamanho molecular.

— Os aspectos de absorvância ao infravermelho das amostras intemperizadas foram semelhantes entre si, revelando aparecimento de grupo funcional no comprimento de onda  $1\,550\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao carboxilato, que estava ausente nos espectros de amostras de CAP de Refinaria, indicativo de envelhecimento por oxidação. A figura V.3 revela também aumento de concentração de grupos funcionais referentes a  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2$  de alcanos, isoalcanos e cicloalcanos em  $1\,900\text{ cm}^{-1}$ , hidrocarbonetos aromáticos e carboxilatos em  $1\,550\text{ cm}^{-1}$ , éteres alifáticos em  $1\,250\text{ cm}^{-1}$  e  $=\text{C-H}$  etilênico monossustituído em  $1\,000\text{ cm}^{-1}$ , em relação às amostras de CAP de Refinaria.

A amostra 4 se apresentou diferente das demais, com absorvância da mesma ordem de grandeza de amostras intemperizadas, à exceção do comprimento de onda correspondente a carboxilato. As ligações  $\text{CH}_2-$ ,  $\text{CH}_3-$  e poliaromáticos de amostra proveniente de desasfaltação (penetração 20) é, portanto, semelhante às obtidas após intemperização (envelhecimento) das demais amostras de CAP.

### VI.1.3 - CAP EXTRAÍDOS DE PISTA

— O ponto de ruptura Fraass cresce, quando se passa de CAP extraído de local mais profundo para a superfície, como é o caso de BR-040, que passa de  $-12$  a  $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Como era de se esperar para CAP mais envelhecidos, maior o ponto de ruptura Fraass, maior a tendência a trincas a baixas temperaturas.

— O ponto de amolecimento apresenta variação insignificante, quando se passa de maior profundidade para a superfície. Os valores obtidos foram, no entanto, ligeiramente inferiores aos da amostra 3 intemperizada (REDUC), revelando que o processo de envelhecimento artificial foi mais severo do que o natural, após 6 a 12 anos de serviço.

— A distribuição de tamanho molecular do CAP extraído varia sensivelmente, quando se chega à superfície. No caso de BR-101, a variação do teor de alto tamanho molecular é de 15 a 18% e, no de BR-040, com o dobro de tempo de serviço e carecen-

do de recapeamento, a variação foi de 21,5 a 24%, mostrando existir diferença no processo de envelhecimento com a profundidade e com o tempo de serviço, uma vez que o CAP original é da mesma Refinaria (REDUC) e mesma consistência (50/60). Os teores de alto tamanho molecular das amostras extraídas de BR-101 e da intemperizada, proveniente da REDUC (amostra 3 - CAP 30/45), são da mesma ordem de grandeza.

— Os espectros de absorvância destas amostras são bastante semelhantes aos das intemperizadas, sendo que a absortividade no comprimento de onda  $1\,550\text{ cm}^{-1}$ , relativo a carboxilato, aumenta à medida que se caminha para a superfície, na BR-040, de 0,06 a 0,12, sendo a mistura intemperizada da ordem de 0,08.

## VI.2 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS MISTURAS BETUMINOSAS

### VI.2.1 - CAP DE REFINARIA

Os resultados obtidos por ensaios mecânicos, realizados em misturas betuminosas, confeccionadas com as seis amostras de CAP, levaram aos seguintes comentários:

— o módulo de resiliência a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  variou de 3 500 MPa a 14 300 MPa, sendo a amostra 1 (referência) o segundo valor mais baixo;

— os ensaios de vida de fadiga, a tensão controlada, resultaram em valores de 1 200 a 60 000 repetições, sendo a amostra 4 a que forneceu a maior vida de fadiga e maior módulo de resiliência.

Regressões efetuadas entre propriedades físico-químicas, caracterização química dos CAP e propriedades mecânicas das misturas betuminosas, através do software estatístico STATGRAPHICS, utilizando teste de hipóteses e análise de resíduos, conforme descrito no item IV.4.2, resultaram nas seguintes equações:

— correlações entre vida de fadiga e módulo de resiliência:

$$\log \text{FADIGA1} = 11,76 + 0,00046 \text{ MR} \quad R^2 = 0,95$$

$$\log \text{FADIGA 2} = 5,85 + 0,00042 \text{ MR} \quad R^2 = 0,97$$

— correlações entre vida de fadiga, módulo de resiliência com viscosidade a 60 °C, densidade a 25/25 °C e penetração a 25 °C, 5 s, 100 g, após o efeito do calor e do ar e do ponto de amolecimento:

$$\log \text{MR} = 8,277 \text{ DENSID} \quad R^2 = 0,99$$

$$\log \text{FADIGA 2} = 4,8 + 0,00029 \text{ VABS} \quad R^2 = 0,99$$

$$\text{MR} = 1\,187,6 + 1,06 \text{ VABS} \quad R^2 = 0,99$$

$$\text{PA} = 6,017 \log \text{MR} \quad R^2 = 0,99$$

$$\log \text{MR} = 12,8 - 1,3 \log \text{penECA} \quad R^2 = 0,91$$

— correlação entre vida de fadiga e módulo de resiliência com teor de enxofre e relação carbono/hidrogênio:

$$\log \text{FADIGA 1} = -31,3 + 5,5 \text{ RELCH} \quad R^2 = 0,75$$

$$\text{MR} = 149,6 \text{ RELCH} + 1,05 \text{ VABS} \quad R^2 = 0,99$$

$$\log \text{FADIGA 1} = 10,348 + 0,000462 \text{ VABS} + 0,44 \text{ ENXOFRE} \quad R^2 = 0,98$$

$$\log \text{MR} = 5,486 \log \text{ENXOFRE} \quad R^2 = 0,99$$

## VI.2.2 - CAP EXTRAÍDOS DE PISTA

Os módulos de resiliência das amostras de misturas betuminosas extraídos das rodovias BR-040 e BR-101 foram superiores aos das amostras preparadas em laboratório a exceção da amostra 4, oriunda de desasfaltação a propano, sem diluente, de penetração a 25 °C, de 21 dmm, em função do envelhecimento do CAP e compactação da mistura pela passagem do tráfego.

## VI.3 - EFEITOS DOS PARÂMETROS REOLÓGICOS ORIUNDOS DO VISCOSÍMETRO CONE-PLACA

### VI.3.1 - CAP DE REFINARIA

As seis amostras de CAP, ensaiadas a 25 °C, apresentaram comportamento pseudoplástico na região de taxa cisalhante

de  $0,01$  a  $0,05 \text{ s}^{-1}$ . A aplicação de cargas crescentes, seguida de cargas decrescentes, revelou o efeito ligeiramente tixotrópico em todas as amostras.

Em algumas amostras, foram realizados ensaios a  $40^\circ\text{C}$  e os graus de escoamento complexos "c", obtidos para uma mesma faixa de taxa cisalhante, demonstraram que o comportamento pseudoplástico se acentua com o abaixamento de temperatura.

A taxa cisalhante é uma variável relevante, tendo-se verificado, para todas as amostras, um comportamento newtoniano a taxas cisalhantes baixas, da ordem de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , que passa a pseudoplástico a taxas de  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , cuja pseudoplasticidade aumenta sensivelmente a taxas de  $10^{-1} \text{ s}$ .

O comportamento pseudoplástico indica que, à medida que a taxa de cisalhamento aumenta, aumenta a destruição da estrutura aleatória de aglomerados, dando origem a uma estrutura orientada no sentido do cisalhamento, reduzindo a resistência friccional e a viscosidade.

Os CAP das amostras de 1 a 6, à exceção da 4, podem ser comparados entre si, uma vez que são de tamanhos moleculares semelhantes, vistos através dos tempos de retenção dos cromatogramas de permeação em gel e ainda apresentam viscosidade, a taxa cisalhante próxima de zero, da ordem de  $6$  a  $14 \times 10^6 \text{ P}$ .

Vale ressaltar que a amostra 4, oriunda do processo de desasfaltação, apresentou o menor grau de escoamento complexo "c1", próximo ao valor observado, segundo BARTH (1962), para CAP obtidos por sopragem e que a viscosidade a  $0,05 \text{ s}^{-1}$  foi bem superior à obtida em CAP envelhecido, extraído da parte superficial de pavimentos com trincas e desagregação.

Foi verificada correlação entre grau de escoamento complexo "c1" com a relação carbono/hidrogênio, ponto de amolecimento, viscosidade a  $60^\circ\text{C}$ , densidade a  $25/25^\circ\text{C}$  e teor de enxofre, ou seja, a pseudoplasticidade se acentua: quanto maior a aromaticidade, maior a consistência e maior o teor de enxofre.

fre. A explicação deste fato pode ser atribuída à quebra de ligações intermoleculares, com aumento de taxa cisalhante, devido a forças dipolo, oriundas de enxofre e aromáticos.

A viscosidade a  $0,05 \text{ s}^{-1}$  ( $v_1$ ), por sua vez, apresentou correlação com o grau de escoamento complexo " $c_1$ " e com as propriedades de CAP relativas à consistência, como a densidade, relação carbono/hidrogênio e viscosidade a  $60^\circ\text{C}$ .

O baixo valor de " $c_1$ " da amostra 4 pode ser atribuído ao valor de AST (baixa compatibilidade), acrescido do baixo teor de metais e, ainda, do teor de enxofre, semelhante aos demais, mas tendo que gerar forças intermoleculares mais intensas, pela maior consistência deste CAP.

A amostra 2 apresentou " $c_1$ " inferior ao das demais, o que, talvez, possa ser explicado pela baixa incompatibilidade entre constituintes, verificada através do baixo valor de AST.

A ligeira tixotropia apresentada nestes CAP revela que a viscosidade varia não só com a taxa cisalhante, mas também com o tempo. O ajuste da estrutura do CAP depende do cisalhamento que ocorreu no passado.

CAP oriundo de petróleo Carmópolis apresenta o mesmo nível de viscosidade a  $0,05 \text{ s}^{-1}$  que os CAP 1, 2, 3, 5 e 6, mas pseudoplasticidade maior ( $c_1 = 0,6$ ), devido à quebra de forças intermoleculares, uma vez que o teor de enxofre (1%) e metais (níquel e vanádio), responsáveis por forças dipolo, são muito baixos.

### VI.3.2 - CAP APÓS USINAGEM

A usinagem efetuada em laboratório propiciou maior pseudoplasticidade aos CAP, bem como enrijecimento. As amostras oriundas de desasfaltação ou de maior consistência inicial foram as que mais aumentaram de pseudoplasticidade.

Os valores de viscosidade a  $0,05 \text{ s}^{-1}$  foram superiores aos obtidos em amostras de CAP coletadas na parte inferior do pavimento, ou seja, o processo de usinagem em laboratório é mais desastroso ao envelhecimento do CAP do que em usina.

### VI.3.3 - CAP INTEMPERIZADOS E EXTRAÍDOS EM PISTA

Os valores do grau de escoamento complexo "c" e viscosidade  $0,05 \text{ s}^{-1}$  demonstram que o processo de usinagem e intemperização em laboratório é diferente do que ocorre em pista, quando se comparam os CAP extraídos na parte superior e inferior do revestimento asfáltico com o CAP intemperizado e usinado, respectivamente.

O aquecimento em fogareiro, sem controle, e o contato com ar devem propiciar oxidação mais acelerada do CAP contido em corpo de prova do que do CAP de revestimento, usinado em planta a granel e circundado por material asfáltico, quando em serviço.

O aumento de pseudoplasticidade, à medida que o CAP envelhece (após usinagem e intemperização), pode ser explicado pela quebra de ligações intermoleculares, uma vez que compostos sulfurados, oxigenados e nitrogenados responsáveis pelas forças de Van der Waals, reagem para formação de outros compostos, através de oxidação e polimerização. A modificação da estrutura molecular pelo envelhecimento originou ligações intermoleculares mais fracas e mais fáceis de se romper.

Não foram observadas correlações entre composição SARA, teor de nitrogênio, metais e distribuição de tamanho molecular com os parâmetros reológicos. A composição, no entanto, explica as forças intermoleculares e a desagregação de asfaltenos pela aplicação de forças cisalhantes.

A maior consistência observada após usinagem, intemperização e nas amostras extraídas de pista pelo viscosímetro com placa também foram verificadas pelo aumento do ponto de amolecimento e do de ruptura Fraass e explicada pelo aumento do teor



de compostos de alto tamanho molecular e aparecimento de compostos oxidados (carboxilatos).

O grau de escoamento complexo "c" e a viscosidade aparente "v" dos CAP de Refinaria, CAP após usinagem e intemperizados apresentaram correlação entre si e com os ensaios de consistência (ponto de amolecimento, viscosidade a 60 °C, relação carbono/hidrogênio, densidade 25/25 °C, vida de fadiga e módulo de resiliência) dos CAP de Refinaria.

As correlações foram avaliadas através do software STATGRAPHICS, levando em consideração o teste de hipóteses e análise de resíduos. Os modelos de regressão obtidos estão abaixo descritos.

|                                       |              |
|---------------------------------------|--------------|
| $\log v1 = 5,4 + 0,2 \text{ AMOLECI}$ | $R^2 = 0,96$ |
| $v1 = 4471 \text{ VABS } 60$          | $R^2 = 0,95$ |
| $\log v1 = 2 \text{ RELCH}$           | $R^2 = 0,99$ |
| $\log v1 = 15,7 \text{ DENSID}$       | $R^2 = 0,99$ |
| $\log v1 = 1,9 \log \text{ MR}$       | $R^2 = 0,99$ |
| $\log v1 = 1,1 \log \text{ FADIGA1}$  | $R^2 = 0,99$ |
| $v1 = 0,5 v3$                         | $R^2 = 0,82$ |
| $v1 = 0,6 v2$                         | $R^2 = 0,92$ |
| $c1 = 0,9/\text{DENSID}$              | $R^2 = 0,98$ |
| $c1 = 4/\text{ENXOFRE}$               | $R^2 = 0,97$ |

O envelhecimento conduz a aumento do módulo de resiliência, que é visto reologicamente pelo aumento de viscosidade a 25 °C e pseudoplasticidade nas amostras de CAP extraídas de pista.

#### VI.4 - EFEITOS DOS PARÂMETROS REOLÓGICOS ORIUNDOS DO ANALISADOR TERMOMEKANODINÂMICO (DMTA)

De modo geral, as amostras 1, 2 e 6 (oriundas de resíduo de vácuo) se comportaram semelhantemente, quanto aos valores dos módulos de perda e armazenamento. A amostra 4, a mais vis-

cosa, geradora de maior módulo de resiliência de mistura betuminosa, de maior relação carbono/hidrogênio, foi a que apresentou maior módulo de armazenamento em toda a faixa de temperatura a que foi submetida, bem como maior temperatura de transição onde ocorre módulo de perda máxima, indicativa, segundo CARVALHO e BRETAS (1990), de maior estabilidade dimensional, devendo propiciar maior resistência à deformações permanentes.

O módulo de perda máximo corresponde a transições que ocorrem acima da temperatura de transição vítrea, uma vez que elas ocorrem de -25 a -50 °C, conforme JONGERPIER (1969). Estas transições devem ser provavelmente do tipo  $T_{\ell,\ell}$  que corresponde à mobilidade de cadeia como um todo. Estas transições apareceram em todas as seis amostras, sendo a temperatura de transição tanto maior quanto mais viscosa, mais densa, maior relação carbono/hidrogênio da amostra, em função provavelmente do menor volume livre para permitir mobilidade. Nas amostras 1, 2 e 6, as transições ocorreram em torno de 25 °C, enquanto que, na amostra 4, em 35 °C.

Vale ressaltar que a similaridade das amostras 1, 2 e 6 (oriundas de resíduo de vácuo), verificada pela análise termomecanodinâmica, também foi observada pela relação tensão versus taxa de cisalhamento do viscosímetro cone-placa. Foram observadas correlações através do software STATGRAPHICS, entre os parâmetros do viscosímetro cone-placa, viscosidade a 25 °C a 0,05 s<sup>-1</sup> e parâmetros do analisador termomecanodinâmico, módulo de perda a 40 °C, módulo de perda máximo (correspondente a transições moleculares) e módulo de armazenamento a 40 °C. As seguintes regressões foram obtidas:

$$\begin{array}{ll} \log v_1 = 3,2 \log ME40; & R^2 = 0,99 \\ \log v_1 = 2,6 \log MVMÁX.; & R^2 = 0,99 \\ \log v_1 = 3,0 \log MV40. & R^2 = 0,99 \end{array}$$

A usinagem propicia um ligeiro aumento do módulo de armazenamento, que pode ser observado na figura V.18. As transições acima da transição vítrea continuam ocorrendo, só que a maior temperatura, devido provavelmente à maior consistência das amostras usinadas, que possuem menor volume livre, havendo

necessidade de maior temperatura para ocorrência de mobilidade. A tangente também decresceu, significando maior resistência a deformações permanentes.

Módulo de resiliência e vida de fadiga se correlacionam com os parâmetros do DMTA, de modo que, quanto maior a consistência do CAP, maior módulo de resiliência e vida de fadiga, e, maior a temperatura correspondente ao módulo de perda máximo e menor tangente  $\delta$  a 40 °C.

O envelhecimento observado em serviço acarretou aumento do módulo de resiliência das misturas betuminosas. O envelhecimento provocado pela usinagem, avaliado pelo DMTA, foi no sentido de aumentar o módulo de armazenamento e a temperatura de transição, obedecendo à correlação verificada para CAP de Refinaria.

## CAPÍTULO VII

### CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

#### VII.1 - CONCLUSÕES

##### VII.1.1 - RELATIVAS AOS OBJETIVOS PROPOSTOS

Neste trabalho, objetivou-se o estabelecimento de parâmetros reológicos de CAP, representativos do desempenho como ligante rodoviário. Foi necessário, portanto, definir os parâmetros a partir dos ensaios reológicos, obter as correlações com as propriedades mecânicas, comparar propriedades com a amostra de referência, proveniente de petróleo venezuelano, comparar características de envelhecimento com amostras coletadas em rodovias, e interpretar o comportamento reológico através da estrutura química.

##### VII.1.2 - RELATIVAS ÀS PROPRIEDADES DOS CAP

a) Os parâmetros reológicos, obtidos através do viscosímetro cone-placa e do analisador termomecanodinâmico, definidos por viscosidade a  $25^{\circ}\text{C}$ , à taxa cisalhante de  $0,05\text{ s}^{-1}$ , grau de complexidade de escoamento "c", tangente  $\delta$ , módulo de perda e módulo de armazenamento, possibilitaram interpretações da estrutura molecular e obtenção de correlações com propriedades mecânicas indicativas do desempenho.

b) As propriedades mecânicas avaliadas, módulo de resiliência e vida de fadiga a  $25^{\circ}\text{C}$  em misturas betuminosas apresentaram correlação com a consistência do CAP e com os parâmetros reológicos acima definidos. Quanto maior a vida de fadiga e módulo de resiliência, maior a viscosidade a  $60^{\circ}\text{C}$ , o ponto de amolecimento, o teor de enxofre, a relação carbono/hidrogênio, a densidade a  $25/25^{\circ}\text{C}$ , a viscosidade a  $25^{\circ}\text{C}$ , a pseudoplasticidade, maior a temperatura em que ocorre mobilidade da cadeia molecular como um todo e menor a tangente a  $40^{\circ}\text{C}$ , ou seja, menor o ângulo de fase a alta temperatura.

c) Os CAP testados apresentaram-se de modo geral como fluidos não-newtonianos a baixas taxas de cisalhamento ( $0,01 \text{ s}^{-1}$ ), à temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$ , com ligeira tixotropia. À medida que a temperatura cresce, aumenta o caráter newtoniano. A transição em que ocorre mobilidade da cadeia como um todo se dá à temperatura ambiente.

d) A amostra referência apresentou propriedades físico-químicas indicativas do desempenho superior às demais, tais como suscetibilidade térmica, compatibilidade entre os constituintes, maior teor de asfaltenos e maior teor de moléculas de alto tamanho, significando maior resistência ao envelhecimento.

e) Os parâmetros reológicos foram semelhantes entre si, à exceção da amostra 4, oriunda de desasfaltação a propano, da REDUC. Por um lado, esta amostra apresentou maior vida de fadiga e módulo de resiliência a  $25^{\circ}\text{C}$ , maior consistência, maior temperatura de transição e menor tangente a  $40^{\circ}\text{C}$ , significando maior estabilidade dimensional, dissipação de calor a maior temperatura, comportamento menos viscoso, em face do menor ângulo de fase, menor tendência, portanto, à ocorrência de deformações permanentes a altas temperaturas. Por outro lado, apresenta o maior módulo de armazenamento a baixas temperaturas, consistência e grau de complexidade de fluxo da mesma ordem de grandeza de amostras de CAP retiradas de pavimentos com trincas e panelas, tendendo, portanto, a ocasionar trincas e desagregação a baixas temperaturas.

f) Se a amostra de CAP, oriunda de petróleo venezuelano, tomada como referência, considerada excelente no ramo rodoviário, foi a que acarretou o segundo menor valor de vida de fadiga a tensão controlada e módulo de resiliência, as amostras testadas devem ser resistentes o suficiente à aplicação de cargas, sem fissurar, em pavimentos de maior espessura, que trabalham a tensão controlada.

g) Os heteroátomos são capazes de formar associações intermoleculares que explicam o comportamento reológico através da desaglomeração de asfaltenos sob ação de tensões cisalhan-

tes. As técnicas analíticas em separado, de modo geral, não apresentaram correlação com a reologia e as propriedades mecânicas, mas o conjunto delas auxiliou no entendimento da reologia, fato já observado por THENOUX (1987), que atribuiu maior importância a informações qualitativas sobre a estrutura molecular do que a quantitativas.

### VII.1.3 - RELATIVAS AO ENVELHECIMENTO

a) O envelhecimento é atribuído ao aumento do teor de asfaltenos, redução de compostos aromáticos e resinas que auxiliam a peptização, devido ao fenômeno de oxidação/polimerização/evaporação, que ocorre no CAP durante a usinagem e serviço. Este fato foi visto reologicamente em amostras após usinagem e intemperização, através do aumento de consistência, redução do grau de complexidade de escoamento (aumento de pseudoplasticidade), bem como aumento da temperatura de transição e redução da tangente  $\delta$ , significando maior estabilidade dimensional, devendo propiciar maior resistência à deformação permanente.

b) Em serviço, o envelhecimento foi tanto maior quanto maior o tempo de vida para um mesmo tipo de ligante (CAP REDUC 50/60), apresentando diferenças significativas com a profundidade. As amostras de CAP retiradas de um revestimento asfáltico, com 12 anos de serviço, apresentando trincas e panelas (BR-040), tanto na superfície quanto a 45 mm de profundidade, foram mais pseudoplásticas e mais consistentes que as retiradas da BR-101, de 6 anos de vida, de estado regular. O envelhecimento é tanto maior quando se caminha do interior do revestimento para a superfície, em função da exposição ao ar e chuvas e maior temperatura, que influenciam as reações de oxidação/polimerização.

c) A usinagem em laboratório parece ser mais danosa à oxidação do CAP do que a realizada em usina, em função dos resultados dos parâmetros reológicos e da composição química.

d) Os parâmetros reológicos de amostras usinadas e intemperizadas se correlacionaram com a viscosidade a 60 °C, relação carbono/hidrogênio e densidade das amostras de CAP originais.

e) O alto valor de módulo de resiliência de amostras retiradas de rodovias revelam que o envelhecimento contribui para a estabilidade dimensional anteriormente citada, reduzindo provavelmente a tendência à deformação permanente, fato verificado nas amostras usinadas sujeitas à análise termomecanodinâmica, através da redução do ângulo de fase e aumento da temperatura de transição.

## VII.2 - RECOMENDAÇÕES

### VII.2.1 - PROPOSTAS DE TEMAS PARA FUTURAS PESQUISAS

a) Avaliar CAP através de outras técnicas dinâmicas, como fluência (creep) e relaxação, bem como introduzir maior faixa de temperatura e freqüência nas técnicas aqui tratadas.

b) Avaliar diferentes técnicas de intemperização artificial, incluindo a estufa de filme fino rotativo, comparando com o envelhecimento in situ.

c) Acompanhar o envelhecimento in situ através da reologia e composição química de CAP extraídos de revestimentos e correspondente avaliação de desempenho do revestimento asfáltico.

d) Modificar a preparação das misturas betuminosas em laboratório, de modo a evitar degradação do CAP.

e) Selecionar amostras de CAP de faixa ampla de relação carbono/hidrogênio, teor de enxofre, densidade a 25/25 °C, suscetibilidade térmica, parâmetros de durabilidade e viscosidade a 60 °C, de modo a se testar CAP bem diferentes entre si.

f) Correlacionar o comportamento reológico de CAP com outros ensaios mecânicos, como os a seguir citados: a) fluência, relacionado à resistência à deformação permanente; b) compressão Marshall após sete dias em banho d'água, ligado à adesão; c) vida de fadiga e módulo de resiliência a deformação constante, relacionados ao desempenho em pavimentos de baixa espessura; d) módulo de resiliência a diferentes temperaturas, para verificar o efeito da suscetibilidade térmica.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

American Society for Testing and Materials. Asphalt recovery from solution by Abson method: ASTM D 1856/1984. In: ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS, v. 04.03, 1990.

\_\_\_\_\_. Ductility of bituminous materials: ASTM D 113/1986. In: ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS, v. 04.03, 1990.

\_\_\_\_\_. Effect of heat and air on a moving film of asphalt (Rolling thin-film oven test): ASTM D 2872/1988. In: ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS, v. 04.03, 1989.

\_\_\_\_\_. Extraction quantitative of bitumen from bituminous paving mixtures: ASTM D 2172/1988. In: ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS, v. 04.03, 1990.

\_\_\_\_\_. Penetration of bituminous materials: ASTM D 5/1986: In: ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS, v. 04.03, 1990.

\_\_\_\_\_. Plastic flow, resistance to, of bituminous mixtures using Marshall apparatus: ASTM D 1559/1989: In: ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS, v. 04.03, 1990.

\_\_\_\_\_. Resilient modules of bituminous mixtures, indirect tension test: ASTM D 4123/1987. In: ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS, v. 04.03, 1990.

\_\_\_\_\_. Separation of asphalts into four fractions: ASTM D 4124/1986: In: ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS, v. 04.03, 1990.

\_\_\_\_\_. Softening point of bituminous materials: ASTM D 36/1986: ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS, v. 04.03, 1990.

\_\_\_\_\_. Specific gravity or API gravity of liquid asphalt by hydrometer method: ASTM D 3142/1984: In: ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS, v. 04.03, 1990.



American Society for Testing and Materials. Specification for asphalt cement, penetration-graded, for use in pavement construction: ASTM D 946/1982: In: ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS, v. 04.03, 1990.

\_\_\_\_\_. Specification for viscosity-graded asphalt cement for use in pavement construction: ASTM D 3381/1983: In: ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS, v. 04.03, 1990.

\_\_\_\_\_. Viscosity of asphalt with cone and plate viscometer: ASTM D 3205/1986: In: ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS, v. 04.03, 1990.

\_\_\_\_\_. Viscosity of asphalts by vacuum capillary viscometer: ASTM D 2171/1988: In: ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS, v. 04.03, 1990.

\_\_\_\_\_. Viscosity of bituminous material with a sliding plate microviscometer: ASTM D 3570/1977. In: ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS, v. 04.03, 1990.

\_\_\_\_\_. Viscosity kinematic of asphalts (bitumens): ASTM D 2170/1985. In: ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS, v. 04.03, 1990.

\_\_\_\_\_. Viscosity-temperature chart for asphalt: ASTM D 2493/1985. In: ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS, v. 04.03, 1990.

\_\_\_\_\_. Viscosity-temperature charts for liquid petroleum products: ASTM D 341/1987. In: ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS, v. 04.03, 1990.

ANDERSON, D. I., PETERSON, D.E., WILEY, M. L. Characteristics of asphalts as related to the performance of flexible pavements. Salt Lake City: Utah Dept. of Transportation, 1976. (Utah Dept. of Transportation. State Study, 925B).

BARTH, E. J. Asphalt, science and technology: New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1962.

BICHERON, G., BRULÉ, B., MIGLIORI, F. Régénération des liants pour enrobés: méthodologie d'étude en laboratoire. Exemple de quelques cas de chantiers. Bull. liaison Labo. P. et Ch., v. 143, p. 104-110, mai./juin 1986.

BIRMAN, S. Concreto asfáltico. [s.l.]: Departamento Nacional de Estradas de Rodagem, 1976.

BITUMEN viscosity measurement at 25 °C. In: RÉUNION INTERNATIONALE DES LABORATOIRES D'ESSAIS ET DE RECHERCHES SUR LES MATÉRIAUX ET LES CONSTRUCTIONS, 1986 (Comission Technique, SG MHM, 4)

BRETAS, R. S. A reologia dos polímeros para leigos e iniciados. Plástico Moderno, p. 28-35, out. 1987.

BRULÉ, B. Contribution de la chromatographie sur gel permeable (GPC) à la caracterisation qualitative des bitumes - Structure colloïdale. Rapport de Recherche LPC, n. 76, mai 1978.

BRULÉ, B., MIGLIORI, F. Application de la chromatographie sur gel permeable (GPC) à la caracterisation de bitumes routiers et de leur susceptibilité au vieillissement artificiel. Bull. liaison Labo. P. et Ch., n. 128, p. 107-119, nov./dec. 1983.

BRULÉ, B., MIGLIORI, F. SUCH, C. Composition structure et component des bitumes routiers. Bull. liaison Labo P. et Ch., n. 141, p. 81-120, jan./fév. 1986.

BRULÉ, B. VANISCOTE, J. C. Caractérisation des liants modifiés pour enduits superficiels. Rapport des Laboratoires, juin, 1987. (Serie Construction Routière, CR-9)

BYNUM, D. J. Gel permeation chromatography data on asphalt before and after service in pavements. Proceedings of Assoc. Asphalt Paving Technologists, 1970.

CARACTÉRISATION rhéologique des liants hydrocarbonés - Commission Technique 17 BM. In: RÉUNION INTERNATIONALE DES LABORATOIRES D'ESSAIS ET DE RECHERCHES SUR LES MATERIAUX ET LES CONSTRUCTIONS, 1, 1974.

CARVALHO, W. S., BRETAS, R. E. S. Thermoplastic/carbon fibre composites: correlation between interphase morphology and dynamic mechanical properties. Eur. Polym. J., v. 26, n. 7, p. 817-821, 1990.

CESKOSLOVENSKA STATNA NORMA. Especificação thecoslovaca para cimentos asfálticos de uso rodoviário. (CSN 657201/75)

Conselho Nacional do Petróleo. Quadro de especificações de cimentos asfálticos de petróleo classificados por penetração: conforme resolução 03/84 de 17.04.84 (CNP 14//84).

\_\_\_\_\_. Quadro de especificações de cimentos asfálticos de petróleo classificados por viscosidade a 60 °C: conforme resolução 06/86 de 02.09.86 (CNP 21/86).

CORBETT, L. W. Refinery processing of asphalt cement. Transportation Research Record, n. 999, p. 1-6, 1984.

CORBETT, L. W., SCHWEYER, H. E. Composition and rheology consideration in age hardening of bitumen. Proc. of Assoc. Asphalt Paving Technologists, 1981.

Centre de Recherches Routières. Code de bonne pratique pour la formulation des enrobés bitumineux denses. Bruxelles (CRR-R 61/87).

Deutsche Industrie - Norm. Messung der dynamischen viskosität newtonsher flüssigkeiten mit rotation viskometern (grundlagen): DIN 53018/76 teil 1.

DIMPFL, L. H., GOODRICH, J. L. Performance and supply factors to consider in paving asphalt specification. Annual Meeting of the Assoc. Asphalt Paving Technologists, 1986.

DOBSON, G. R. On the development of rational specification for the rheological properties of bitumens. Journal of the Institute of Petroleum, v. 58, n. 559, p. 14-24, 1972.

DUKATZ, E. L. A characterization of asphalt by composition and mechanical properties. [s.l.]: The Pennsylvania State University Department of Civil Engineering, 1984. (Tese de doutorado).

DUTHIE, J. L. Proposed bitumen specifications derived from fundamental parameters. Proc. of Assoc. Asphalt Paving Technologists, 1972.

FISCHER, K. A., SCHRAM, A. In: WORLD PETROLEUM CONGRESS, 5, sec. 5, 1959, New York.

FOX, T. G., GRATCH, S., LOSHAIE, S. Viscosity relationships for polymers in bulk and in concentrated solution in rheology theory and application. In: EIRICH, F. R. New York: Academic Press, 1956. v. 1. cap. 12. p. 431-493.

GAESTEL, C., SMADJA, R., LAMMINAN, K. A. Contribution à la connaissance des propriétés des bitumes routiers. Bull. liaison Labo. P. et Ch., v. 466, p. 85-97, 1971.

GARRICK, N. W., WOOD, L. E. Predicting asphalt properties from HP-GPC profiles. Proc. of Assoc. Asphalt Paving Technologists, 1988.

GOODRICH, J. L. Asphalt and polymer modified asphalt properties related to the performance of asphalt concrete mixes. Proc. of Assoc. Asphalt Paving Technologists, 1988.

GOODRICH, J. L., DECKER, D. S. Asphalt cement properties related to pavement performance. Proc. of Assoc. Asphalt Paving Technologists, 1989.

- GOODRICH, J. L., GOODRICH, J. E., KARI, W. J. Asphalt composition tests: their application and relation to field performance. In: ANNUAL MEETING OF TRANSPORTATION RESEARCH BOARD, 65, 1986.
- HEUKELOM, W. A bitumen test data chart for showing the effect of temperature on the mechanical behaviour of asphaltic bitumens. Journal of the Institute of Petroleum, v. 55, n. 546, p. 404-417, 1969.
- HEUKELOM, W., WIJGA, P. W. O. Bitumen testing. Amsterdam: Koninklijke Shell-Laboratorium, 1973.
- HUET, J. Infrared spectrometry and broad chemical composition of bitumens during changes on road test sections. In: EUROBITUME SYMPOSIUM, 4, 1989.
- HUET, J., ISTA, E. Relation viscosité - pénétration des bitumes a 25 °C. Bruxelles: Centre de Recherches Routieres, 1984.
- Institute of Petroleum. Breaking point of bitumen Fraass method: IP 80/1987. In: ANNUAL BOOK OF STANDARDS.
- IOSCO, D. A. Composición química y su relación con el comportamiento reológico de asfaltos argentinos. In: CONGRESO IBEROLATINOAMERICANO DEL ASFALTO, 5, 1989, Uruguay.
- ISHAI, I., BRULÉ, B., VANISCOTE, J. C. et al. Some rheological and physico-chemical aspects of long-term asphalt durability. Proc. of Assoc. Asphalt Paving Technologists, v. 57, 1988.
- ISTA, E., HUET, J. Determination de la susceptibilité thermique de la viscosité des liants hydrocarbures au-delà de 60 °C. La Technique Routiere, n. 2, 1984.
- JENNINGS, P. W. High pressure liquid chromatography as a method of measuring asphalt composition. [s.l.]: Montana Department of Highways, 1980. (Research program).

- JENNINGS, P. W., PRIBANIC, J. A. S. A perspective on asphalt chemistry research and the use of HP-GPC analysis. Fuel Science and Technology Int., v. 7, n. 9, p. 1269-1278, 1989.
- JOLIVET, Y., FORTIN, Y., DEBRIS, G. Rutting of hot mixes: influence of softening point and dynamic viscosity of bitumen. In: EUROBITUME SYMPOSIUM, 4, 1989, Madrid.
- JONGEPIER, R., KUILMAN, B. Characteristics of the rheological of bitumens. Proc. of Assoc. Asphalt Paving Technologists, v. 38, 1969.
- KOLBANOVSKAYA, A. S., MIHAJLOV, V. V. LES bitumes routiers [s.l.]: Moscou Transport, 1973.
- KROM, C. J., DORMON, G. M. Performance requirements for road bitumens and their expression in specification. In: WORLD PETROLEUM CONGRESS, 6, sec. 6, 1963.
- MANG TIA, BYRON, E. R. Basic rheology and rheological concepts established by H. E. Schwyer. In: SYMPOSIUM ON RHEOLOGICAL PROPERTIES AND THEIR EFFECTS ON THE MIXTURE PROPERTIES AND PAVEMENT PERFORMANCE, 1985, Nashville. Asphalt rheology - relationship to mixture. [s.l.]: Oliver E. Briscoe, 1985 (ASTM STP, 941).
- MARTINS, I. S. Notas de aula de tensões e deformações I. [Rio de Janeiro]: COPPE/UFRJ, 1987 (Curso de mestrado em mecânica de solos).
- MARVILLET, J. Influence of asphalt composition on its rheological behaviour. Proc. of Assoc. Asphalt Paving Technologists, v. 44, p. 416-443, 1975.
- McLEOD, N. W. Using paving asphalts rheology to impair or improve asphalt pavement design and performance. In: SYMPOSIUM ON RHEOLOGICAL PROPERTIES AND THEIR EFFECTS ON THE MIXTURE PROPERTIES AND PAVEMENT PERFORMANCE, 1985, Nashville. Asphalt rheology - relationship to mixture. [s.l.]: Oliver E. Briscoe, 1985 (ASTM STP, 941).

MEDINA, J., MOTTA, L. G., PINTO, S. Fadiga de misturas asfálticas. Rio de Janeiro : COPPE/CENPES-PETROBRÁS, 1990 (Relatório interno).

MOTTA, L. G. Notas de aula de mecânica de pavimentos. Rio de Janeiro : COPPE/UFRJ, 1987. (Curso de mestrado em mecânica de solos).

NOTTINGHAM UNIVERSITY. Bituminous pavements: material design and evaluation, 1988. (Department of Civil Engineering. Lecture notes).

ORSET, R., GRIMAU, J. P. Enrobés bitumineux - présentation: Bitumes et enrobés bitumineux. Bulletin de liaison de Labo. P. et Ch., n. 5, dec. 1977.

OUTER, P. Etudes faites au Centre de Recherches Routieres sur les liants et revêtements hydrocarbonés. Bruxelles: Centre de Recherches Routières, 1961 (Publication, F32/61)

PEREIRA, J. R. C. Notas de aula de comportamento mecânico e viscoelástico de polímeros. [Rio de Janeiro]: Instituto de Macromoléculas-UFRJ, 1989.

\_\_\_\_\_. Notas de aula de propriedades de polímeros. [Rio de Janeiro]: Instituto de Macromoléculas-UFRJ, 1988.

PFEIFFER, J., VAN DOORMAL, P. M. The rheological properties of asphaltic bitumens. J. Inst. Petrol. Technol., n. 22, p. 412, 1936.

PLANCHER, H. et alii. A settling test to evaluate the relative degree of dispersion of asphaltenes. Proc. of Assoc. Asphalt Paving Technologists, v. 48, 1979.

PUZINAUSKAS, V. P. Properties of asphalt cements. [s.l.]: The Asphalt Institute Research, 1980. (Report, 80-2 RR)

RAMOND, G., BONONI, A., PASTOR, M. Modification of the rheological properties of bitumen during mixes. In: EUROBITUME SYMPOSIUM, 4, 1989, Madrid.

Refined Bitumen Association. Towards an european bitumen specification. In: EUROBITUME SYMPOSIUM, 4, 1989, Madrid.

ROQUE, R., MANG TIA, RUTH, B. E. Asphalt rheology to define the properties of asphalt concrete. In: SYMPOSIUM ON RHEOLOGICAL PROPERTIES AND THEIR EFFECTS ON THE MIXTURE PROPERTIES AND PAVEMENT PERFORMANCE, 1985, Nashville. Asphalt rheology - relationship to mixture. [s.l.] : Oliver Briscoe, 1985. p. 3-27.

SAAL, R. N. J., LABOUT, J. W. A. The relation between absolute viscosity and penetration of asphaltic bitumens. Physics, n. 7, p. 408, 1936.

SAMANOS, J. Le rôle du bitume dans la route. Pétrole et techniques, n. 318, p. 42-47, aout/septembre. 1985.

SCHWEYER, H. E. A pictorial review of asphalt (bitumen) rheology. Proc. of Assoc. Asphalt Paving Technologists, v. 43, 1974.

SIMPSON, W. C., GRIFFIN, R. L., MILES, T. K. In: J. Chem. Eng. data, n. 6, p. 426, 1961.

SMITH, H. R., ROLT, J., WAMBURA, J. H. G. The durability of bituminous overlays and wearing courses in tropical environments. In: INT. CONF. ON BEARING CAPACITY OF ROADS AND AIRFIELDS, 3, 1990, Trondheim.

THENOUX, G. Chemical characterization of asphalt cements using chromatography techniques: relation to rheological properties and field. [s.l.]: Oregon State University, 1987 (Tese).

TRAXLER, R. N. El asfalto, su composición, propiedades y usos. México: Companhia Editorial Continental, 1961.



- TONS, E., CHRITZ, A. P. Grading of asphalt cements by viscosity. Proc. of Assoc. Asphalt Paving Technologists, 1975.
- VAN DER POEL, C. A general system describing the viscoelastic properties of bitumen and its relation to routine test data. J. Appl. Chem., n. 4, p. 221-236, may, 1954.
- VAN GOOSWILLINGEN, G. V., DE BATS, F., HARRISON, T. Quality of paving grade bitumens: a practical approach in terms of functional tests. In: EUROBITUME SYMPOSIUM, 4, 1989. v. 1, Madrid.
- VANISCOTE, J. C., BRÛLÉ, B. La susceptibilité thermique des bitumes et son incidence sur leur consistance a 60 °C. Bull. liaison Labo. P. et Ch., n. 147, p. 97-99, janvier./février, 1987.
- VENABLE, R. L., PETERSEN, J. C., ROBERTSON, R. E. et al. Investigation of factors affecting asphalt pavement recycling and asphalt compactibility. [s.l.]: Department of Energy Laramie, 1983. DOE/LC/RI, 83-4)
- VERSTRAETEN, J. Influence des caracteristiques du bitume sur les propriétés en fatigue des mélanges bitumineux. In: INT. COLLOQUE CONSACRÉ AUX ESSAIS SUR BITUMES ET MATERIAUX BITUMINEUX, 2, 1976, Budapest.
- VEVERKA, V., FRANCKEN. Proposition d'une méthode de caracterisation des bitumes routiers sur la base d'un essai dynamique. In: COLLOQUE INTERNATIONAL DE LA RILEM, 2, 1986. Budapest.
- WADA, Y., HIROSE, H. Glass transition phenomena and rheological properties of petroleum asphalt. J. of the physical Society of Japan, v. 15, n. 10, oct. 1960.
- WELBORN, J. Y. Physical properties as related to asphalt durability: state of art.[s.l.]:[s.n.], 1986. (Transportation Research Record, 999)

WILLIAMS, M. L., LANDEL, R. F., FERRY, I. D. J. Amer. Chemical Society, n. 77, p. 3701-3706, 1955.

WOODSIDE, AR., McCOOL, Pd. The hardening effect of bituminous binders during their life. In: EUROBITUME SYMPOSIUM, 4, 1989, Madrid.

YEN, T. F. Fuel, n. 52, p. 93, 1973.

YODER, E. J., WITCZAK, M. W. Principles of pavement design. 2. ed. [s.l.]: John Wiley & Sons, 1975.